

ABSTRACT

Negli ultimi anni si è sviluppato un progressivo interesse per le tecnologie di manifattura additiva, AM, che permettono di superare alcuni limiti delle tecniche tradizionali. Di pari passo si è anche sviluppato un interesse per la produzione, più semplice grazie all'elevata lavorabilità dei polimeri, di pezzi in materiale ceramico partendo da un precursore polimerico che viene ceramizzato dopo la formatura.

In questo lavoro si è particolarmente interessati alla produzione di pezzi in SiOC con un disegno "a rete" chiamati scaffold per essere successivamente applicati come anodi per le batterie litio ione. Per produrre tali reticoli si è utilizzata la tecnica additiva di Direct Ink Writing con inchiostri prodotti utilizzando come base il silicone; questo viene poi trasformandolo in SiOC tramite il processo di pirolisi in atmosfera inerte.

Sommario

ABSTRACT	1
1 INTRODUZIONE	7
1.1 POLIMERI PRE CERAMICI:	7
1.1.1 Polisilossani.....	8
1.1.2 SiOC	10
1.2 REOLOGIA:	10
1.2.1 Fluidi sforzo dipendenti:	11
1.2.2 Fluidi tempo dipendenti:	13
1.3 ADDICTIVE MANUFACTURING.....	13
1.3.1 Abstract	13
1.3.2 Teoria addictive manufacturing	17
1.3.3 Tecnologie AM dirette	20
1.3.4 Tecnologie AM indirette.....	22
1.3.5 Confronto fra tecniche AM e tradizionali	24
1.4 CERAMIZZAZIONE	32
1.5 ANALISI DEI CAMPIONI	35
1.5.1 Prove meccaniche.....	35
1.5.2 Thermo-Gravimetric Analysis	36
1.5.3 Scanning Electron Microscopy	37
1.5.4 Stereomicroscopio.....	37
1.5.5 Porosità.....	37
1.5.6 Elettrica	38

1.6 APPLICAZIONI	38
1.6.1 Batterie Litio ione	38
2 LAVORO SPERIMENTALE	41
2.1 MATERIALI.....	41
2.1.1 Proprietà richieste per l'inchiostrò	41
2.1.2 Composizione inchiostrò.....	44
2.1.3 Tabelle inchiostrò.....	46
2.2 CONDIZIONI DI PROCESSO.....	48
2.2.1 Produzione inchiostrò	48
2.1.2 Problemi e soluzioni.....	52
2.2 STAMPA.....	55
2.2.1 Parametri	55
2.2.2 Processo di stampa	57
2.2.3 Gcode	59
2.2.4 Substrato.....	60
2.2.5 Problemi e soluzioni.....	62
2.2.6 Geometria.....	65
2.3 CERAMIZZAZIONE	67
2.4 ANALISI.....	69
2.4.1 Dimensioni e massa	70
2.4.2 Prove Meccaniche	71
2.4.3 TGA.....	71
2.4.4 Prove elettriche.....	71
3 RISULTATI SPERIMENTALI	73

3.1 Microscopia ottica.....	73
3.2 Scanning Electring Microscopy	76
3.3 Misure di porosità	80
3.4 Prove meccaniche.....	81
3.5 TGA.....	83
3.6 Analisi elettrica	85
4 CONCLUSIONI.....	89
5 BIBLIOGRAFIA.....	91

1 INTRODUZIONE

La tesi qui presentata si pone per scopo la descrizione di quanto svolto, e le successive conclusioni tratte, durante il periodo di lavoro in laboratorio, che a sua volta è stato suddiviso in molteplici obiettivi:

- utilizzo di tecnologia di manifattura additiva per generare “scaffold” a partire da inchiostri siliconici;
- ceramizzazione dei campioni generati per trasformare il polimero in ceramico (SiOC) a partire dall’idea di polimeri pre-ceramici;
- analisi dei campioni prodotti;
- ottimizzazione degli inchiostri con particolare attenzione alla reologia per le due diverse dimensioni di nozzle utilizzati;
- confronto di inchiostri in base alla presenza o assenza di grafite;
- ottimizzazione del processo di produzione per diminuirne i tempi ed i costi senza ridurre la qualità del prodotto.

A seguito verranno riportati paragrafi introduttivi inerenti ai vari argomenti (PDC, reologia, additive manufacturing, ceramizzazione, alle analisi ed ai relativi risultati). L’obiettivo di tali descrizioni è la spiegazione, dettagliata ma comunque chiara ed accessibile, delle informazioni necessarie a comprendere a fondo quanto verrà esposto nel corpo della tesi stessa, in modo da rendere agibile la comprensione dell’argomento anche a persone non specializzate nel campo in questione.

1.1 POLIMERI PRE CERAMICI:

I polimeri pre-ceramici sono stati proposti il secolo scorso, oltre 30 anni fa, come precursori per la produzione di ceramici avanzati (i quali hanno preso quindi il nome di “Polymer Derived Ceramics”, PDCs). La tecnica in questione si basa sull’utilizzo di materiali che durante la formatura si presentano come polimeri ma possono essere in seguito modificati tramite trattamenti termici a ceramici. Nonostante questa tesi sia

interessata solo alla formatura tramite manifattura additiva si fa notare che i PDC possono essere formati con molte tecniche convenzionali.

Inizialmente l'utilizzo dei precursori polimerici ha permesso di aggirare i problemi relativi alla formatura dei materiali ceramici, che rendevano, se non impossibile, molto difficile ed oneroso la produzione di forme complesse, espandendo così il campo applicativo dei ceramici. In anni più recenti si è indagata la struttura di tali materiali a livello nanoscopico in modo da comprenderne le caratteristiche, migliorando così la qualità del materiale finale. Si descriveranno ora, nello specifico, i polisilossani (denominati commercialmente come siliconi) ed il SiOC che deriva dalla loro pirolisi in quanto il lavoro in laboratorio è stato condotto appunto sugli stessi, il primo come precursore ed il secondo come il ceramico derivato dall'omonimo processo di ceramizzazione (per chi è interessato ad avere informazioni relative ad altri polimeri pre-ceramici a base di silicio si suggerisce di leggere l'articolo "Polymer-Derived Ceramics: 40 Years of Research and Innovation in Advanced Ceramics" Paolo Colombo et. al. riportato in bibliografia).

1.1.1 Polisilossani

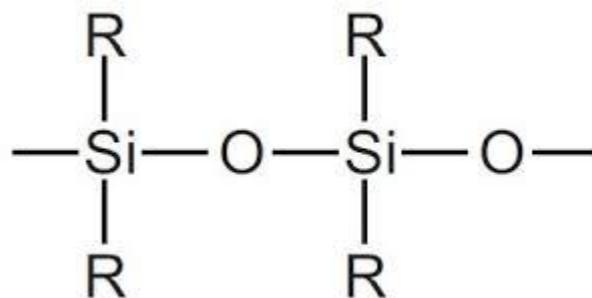


Figura 1: formula di struttura polisilossani

I polisilossani (di generica formula chimica: $[\text{R}_1\text{-SiO-R}_2]$), noti sotto il nome di siliconi, vengono prodotti generalmente attraverso la reazione di polimerizzazione per apertura

dell'anello (Ring Opening Polymerisation, ROP). Hanno trovato diversi campi di applicazione, come nella produzione di cosmetici, de-schiumanti e saponi; tuttavia sono noti soprattutto per l'uso, molto diffuso anche a livello casalingo attraverso il "fai da te", come rivestimenti sigillanti ed impermeabili. Tali materiali si sono fortemente diffusi grazie al costo molto contenuto, in concomitanza con le eccellenti proprietà elettriche, chimiche e fisiche che forniscono un'elevata durabilità in molti ambienti.

Polimerizzazione per apertura di anello (ring opening polymerisation ROP)

Polimerizzazioni per
apertura d'anello di
importanza industriale

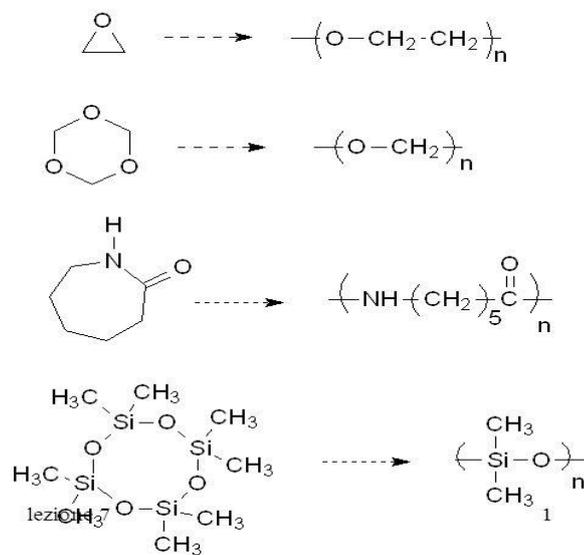


Figura 2: Esempi di Ring Opening Polymerisation

Utilizzando il silicone come polimero pre-ceramico bisogna considerare a priori che è molto sensibile alla presenza di umidità e mostra una tendenza ad assorbire ossigeno. In particolare è necessario prestare attenzione all'umidità: il lavoro è infatti stato svolto nei laboratori dell'Università degli studi di Padova e, dato che la città è caratterizzata da un'elevata umidità, è improbabile che i risultati siano riproducibili in climi più secchi mantenendo costanti gli altri parametri.

1.1.2 SiOC

Il SiOC è un ceramico denominato ossicarburo di silicio ottenuto dalla ceramizzazione tramite pirolisi di resine siliconiche. Dagli studi precedenti si nota che il materiale presenta una natura totalmente vetrosa se il trattamento termico avviene a temperature di 1400°C o inferiori; se invece il riscaldamento prosegue fino a 1500-1650°C si ha la formazione di regioni cristalline costituite da carburo di silicio (SiC) e grafite.

La microstruttura è simile a quella dei silicati: gli atomi di silicio sono legati sia a carbonio che ad ossigeno mentre il carbonio forma legami solo col silicio e con sé stesso; la struttura è formata da una rete di tetraedri costituiti da silicio-ossigeno con alcuni degli atomi di silicio legati al carbonio, i quali connettono fra loro due diversi tetraedri. Separati dal reticolo si trovano gruppi carbonio-carbonio isolati che colora il vetro di nero.

Tale ceramico mostra un'elevata stabilità termica anche per temperature superiori ai 1600°C perché la diffusione di acqua ed ossigeno in tale materiale è molto lenta.

1.2 REOLOGIA:

La reologia viene definita dall'enciclopedia Treccani come “scienza che studia gli equilibri raggiunti nella materia che fluisce o si deforma per effetto di uno stato di sollecitazione”.

I fluidi che mostrano una velocità di deformazione direttamente proporzionale rispetto allo sforzo applicato, ed indipendente dal tempo vengono definiti come fluidi newtoniani (come l'acqua ed il miele); quelli che mostrano invece un comportamento diverso vengono racchiusi nella macro categoria dei fluidi non newtoniani, denominata anche dei fluidi amorfi, e si dividono poi prima in sforzo dipendenti e tempo dipendenti e successivamente in ulteriori sottoclassi:

1.2.1 Fluidi sforzo dipendenti:

I fluidi sforzo dipendenti sono la prima tipologia di fluidi non newtoniani

I plastici sono materiali che sono caratterizzati da uno sforzo limite di scorrimento (chiamato anche yield stress): se questo è superiore allo sforzo applicato il fluido si comporterà in maniera analoga ad un solido mentre in caso contrario si comporterà come un fluido. Questo solitamente avviene in sospensioni concentrate dove le particelle contenute nel liquido conferiscono una struttura al sistema. Un esempio sono le creme, dotate di un orifizio tanto grande quanto maggiore è il valore limite.

I pseudoplastici sono fluidi che, sotto l'azione di uno sforzo, mostrano una diminuzione di viscosità e conseguentemente un aumento della velocità di deformazione. Ciò avviene in quasi tutti i polimeri fusi perché sotto sforzo le lunghe catene polimeriche tendono ad allinearsi nella direzione della forza; di conseguenza lo scorrimento è più agevole, e questo corrisponde ad un aumento di fluidità. Tale comportamento, in combinazione con quello plastico, è il più importante per questa tesi perché è quello presentato dall'inchiostro a base di silicone utilizzato in laboratorio.

I fluidi dilatanti mostrano un comportamento opposto a quelli pseudoplastici: a causa dell'aumento di viscosità sotto sforzo si ha una diminuzione della velocità di deformazione. Questo avviene in sospensioni non troppo fluide; a causa della formazione di vuoti che non vengono immediatamente riempiti dal liquido e dalla conseguente diminuzione di lubrificazione, l'attrito fra le particelle viene quindi aumentato, da cui deriva l'aumento di viscosità. Un esempio di questo comportamento è mostrato dall'emulsione di amido di mais ed acqua (un semplice e divertente esperimento che ho condotto da bambino, molto prima di scoprire l'esistenza della reologia).

Si riporta ora un grafico che illustra il generico comportamento di tali materiali e, a seguito, le formule che quantificano la relazione fra le grandezze.

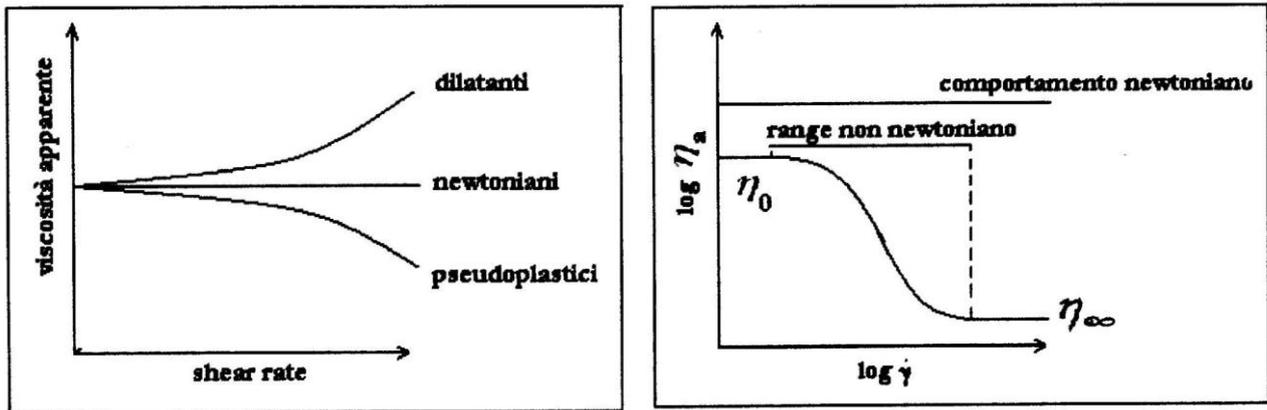


Figura 3: grafici rappresentanti il generico comportamento di fluidi newtoniani e fluidi amorfi.

$$\tau = K \cdot \dot{\gamma}^n + \tau_0 \quad [1]$$

$$\mu_a(\dot{\gamma}) = \tau / \dot{\gamma} = K \cdot \dot{\gamma}^{n-1} + \frac{\tau_0}{\dot{\gamma}} \quad [2]$$

Dove:

- τ =sforzo applicato;
- K =coefficiente angolare della curva $\tau - \dot{\gamma}$
- $\dot{\gamma}$ =velocità di deformazione= $d\gamma/dt$
- n =parametro della legge di potenza: indica la tipologia di fluido;
 - $n < 1$: sono i materiali pseudoplastici, infatti aumentando la velocità di deformazione si ha diminuzione della viscosità apparente;
 - $n = 1$: è caratteristica dei fluidi newtoniani o plastici, dove la viscosità è indipendente dalla velocità di deformazione;
 - $n > 1$: è il caso dei dilatanti dove la viscosità aumenta con la velocità di deformazione;
- τ_0 =yield stress: valore sotto il quale il materiale si comporta come un solido;
- $\mu_a(\dot{\gamma})$ =viscosità apparente per la specifica velocità di deformazione $\dot{\gamma}$.

1.2.2 Fluidi tempo dipendenti:

I fluidi tissotropici sono caratterizzati dalla diminuzione, all'aumentare del tempo di applicazione del carico, della viscosità. Questa proprietà è dovuta alla rottura dei legami interni ed al successivo allineamento delle molecole in direzione del flusso. Si noti che al cessare dello sforzo si ha un recupero della viscosità nel tempo in quanto, grazie ai moti browniani, la struttura si rigenera.

I fluidi reopessici mostrano un andamento opposto ai tissotropici con l'aumento della viscosità nell'intervallo di tempo in cui è applicato il carico; analogamente a quanto avviene per la controparte anche in questo caso il materiale in quiete recupera gradualmente la sua viscosità originale. Questa tipologia di fluidi è molto rara e per questo poco conosciuta, tuttavia è presente nella produzione delle ceramiche come sospensione di acqua e argilla; generalmente il comportamento tempo-dipendente (che si mostra solo in condizioni di moto laminare) viene mitigato tramite l'utilizzo di additivi fluidificanti.

1.3 ADDICTIVE MANUFACTURING

1.3.1 Abstract

L'addictive manufacturing è una tecnologia che negli ultimi anni ha ottenuto un notevole interesse sia da parte delle aziende che dai privati. Questa infatti ha assunto varie forme di cui alcune sono utilizzabili solo da aziende (come le stampanti per metalli e ceramici) mentre altre sono alla portata anche di privati (le stampanti a filo oppure a resina fotocurabile). A dimostrazione dell'accessibilità di una parte di questi macchinari sono presenti su internet molti "free databases" dove è possibile eseguire il download, in molti casi gratuito appunto, di file tridimensionali che possono essere poi stampati con la tecnologia additiva anche a casa propria; la varietà dei file reperibili

(che supera abbondantemente il migliaio) fornisce una buona idea di quanto i privati siano attratti da tale tecnologia.

Tuttavia se le stampanti più accessibili costano (quelle più economiche) nell'ordine delle centinaia di euro (con abilità, tempo e molta pazienza è addirittura possibile costruirsi una in proprio) quelle ad uso industriale sono molto più onerose economicamente (solo come investimento iniziale una stampante per metalli con prestazioni intermedie costa centinaia di migliaia di euro, a cui bisogna poi aggiungere i costi del materiale, della manutenzione ecc...). Per questa ragione ad oggi molte aziende si appoggiano a terzi, i quali ricevono il file dall'azienda, lo verificano e stampano il pezzo che viene poi consegnato al committente.

A seguito sono riportati alcune immagini dei file reperibili gratuitamente nel database "Thingiverse" e una stampante reperibile sul noto sito di acquisti www.Amazon.it dal costo di 149,00 € per evidenziare l'accessibilità di tale tecnologia e, soprattutto, per dimostrare la versatilità di tale metodo, vincolata quasi unicamente dall'abilità e dalla fantasia del progettista.

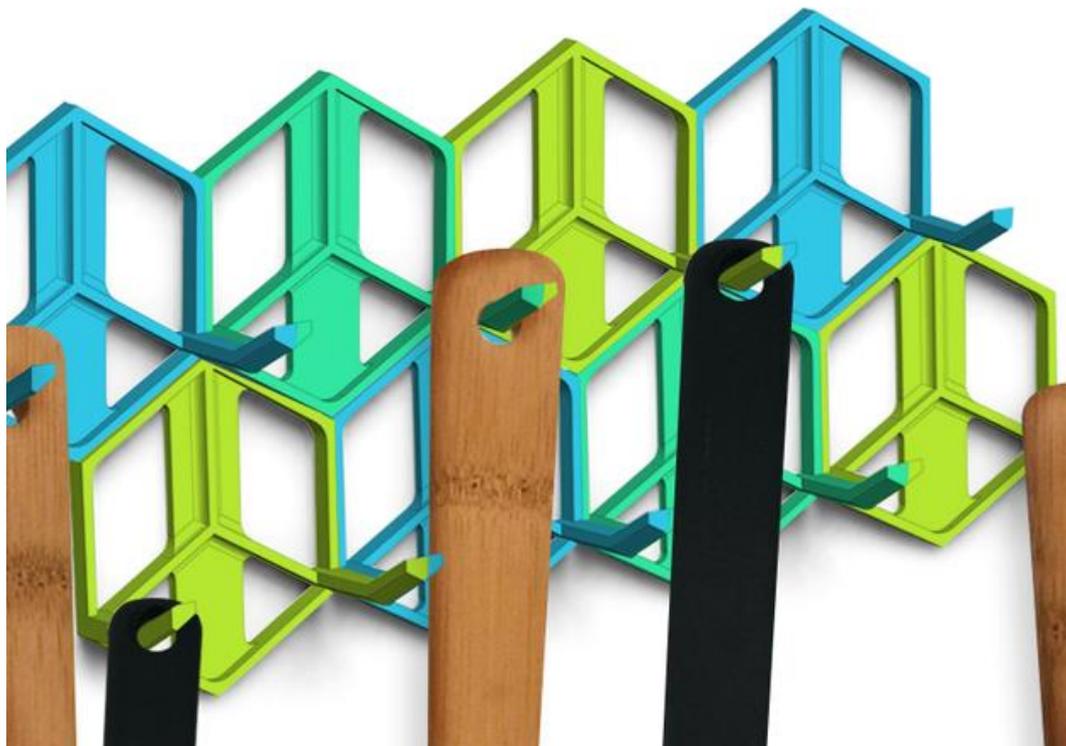


Figura 4: appendimestoli con possibilità di variare il numero di esagoni



Figura 5: solo hand pen



Figura 6: apribottiglie

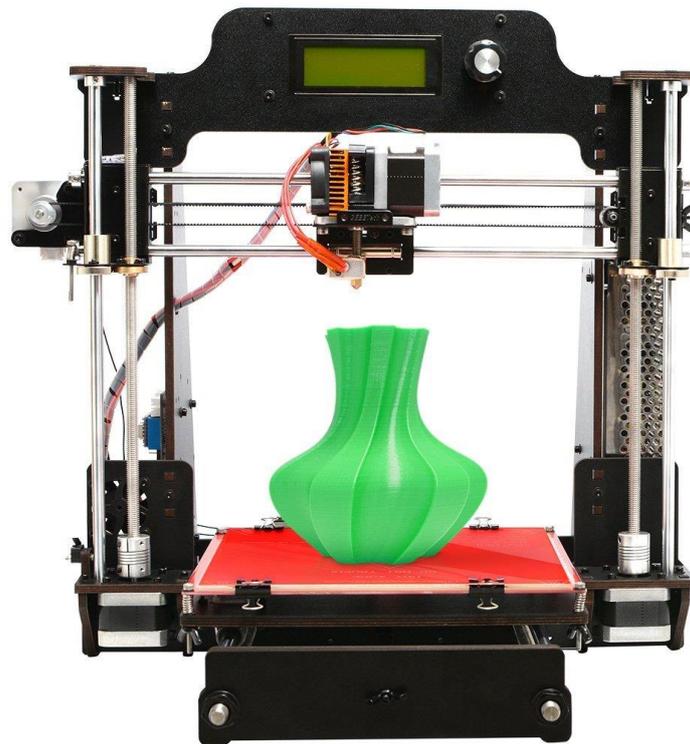


Figura 7: Geeetech stampante 3D, Wooden Prusa I3 Pro W, Dimensioni di stampa 200x200x180mm³

Le prime tre figure mostrate sopra danno una buona indicazione della versatilità di tale metodo che permette di ottenere in tempi rapidi e con costi contenuti, oggetti di varia natura che possono essere utili nella vita quotidiana oppure in alcuni casi particolari. Si vuole portare come esempio l'apribottiglie perché mostra un elevato grado di inventiva che permette di costruire uno strumento altrimenti inefficace: non si riuscirebbe infatti ad aprire la bottiglia perché il polimero non è abbastanza resistente e quindi si romperebbe grattando contro la corona del tappo; l'operatore ha dunque costruito la struttura, necessaria per fare leva, tramite manifattura additiva ed ha poi inserito una moneta per interagire con il tappo in modo da migliorare la resistenza del pezzo. L'ultima immagine invece mostra che spendendo una cifra relativamente bassa è possibile acquistare una macchina con uno spazio di lavoro modesto ma sufficiente a produrre pezzi di piccole-medie dimensioni.

1.3.2 Teoria additive manufacturing

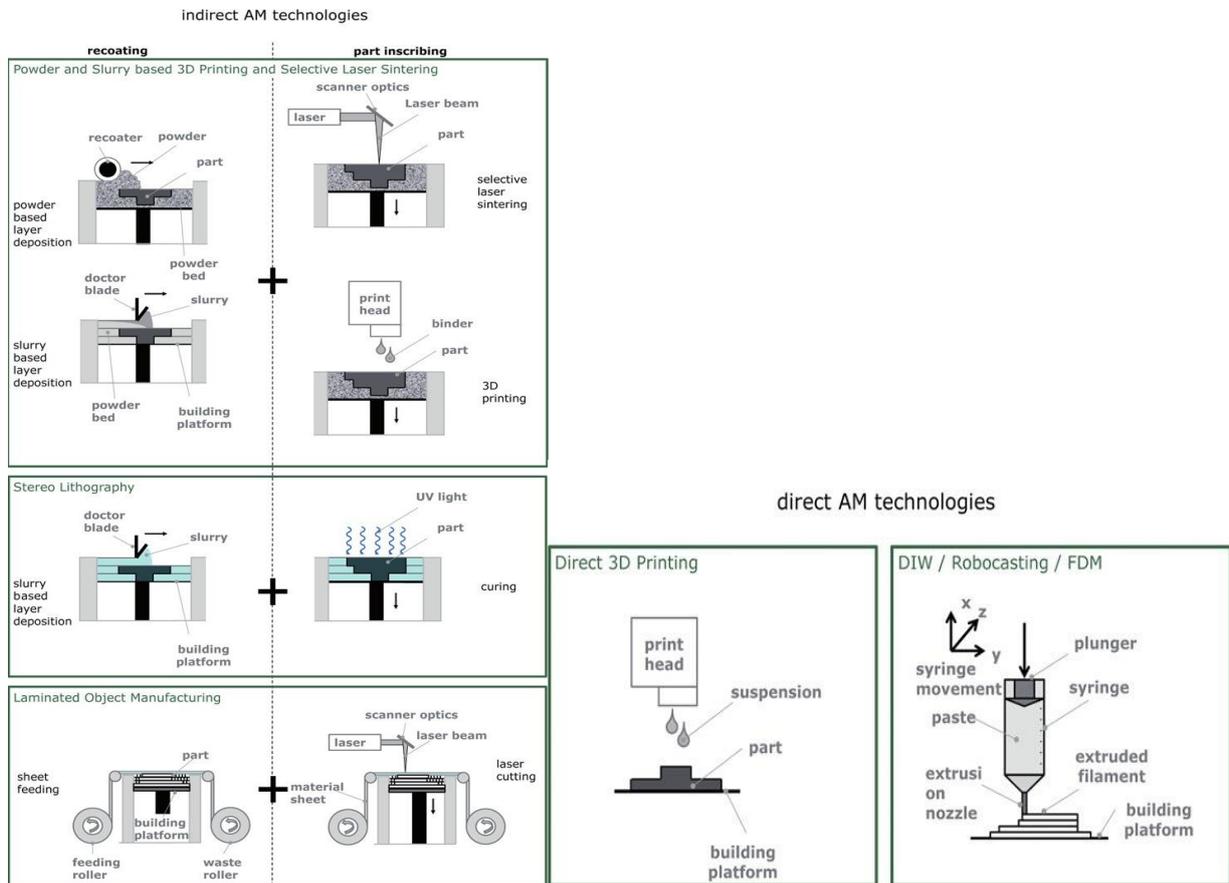


Figura 8: schema illustrativo delle AM indirette (a sinistra) e dirette (a destra).

Come mostra la figura riportata ad inizio paragrafo la manifattura additiva (AM), si divide in varie tecniche basate su differenti meccanismi. La AM, come anticipato dal nome, è una tecnica bottom up; questo significa che costruisce il pezzo a partire da zero, contrapponendosi così a tecnologie più tradizionali basate sul concetto del top down, dove il prodotto è derivato da un corpo massivo che deve subire lavorazioni come deformazioni, asportazione di materiale oppure entrambi. La tecnologia additiva si divide in due classi, cioè tecniche dirette ed indirette. Le prime si basano sul depositare il materiale solamente nelle zone desiderate andando a generare il pezzo un layer dopo l'altro, generalmente con processo continuo e senza spreco di materiale (per alcune tipologie è però necessario rimuovere eventuali bave e supporti); quelle indirette

invece riempiono completamente il piano di lavoro col materiale e vanno successivamente a legarlo, utilizzando varie tecniche, nelle zone volute. In questo secondo caso il processo può essere continuo o semicontinuo e il materiale depositato ma non legato viene mischiato con precise proporzioni a quello vergine per poter essere riutilizzato. Si riportano ora alcuni esempi di tecnologie dirette ed indirette, con particolare attenzione al metodo Direct Ink Writing (DIW) utilizzato durante il lavoro in laboratorio e si farà poi un confronto qualitativo fra le tecnologie additive e quelle tradizionali per mostrare i pro e i contro della prima rispetto alla seconda. A seguito si riporta una tabella che riassume le caratteristiche delle varie tecniche.

Techno- logy [†]	Feedstock	Dense struts	Monolithic	Part dimen- sion [‡] (size that can be produced eco- nomically)	Surface (quality of parts, not of single struts)	Precision	Cost of feedstock preparation	Cost of process	Direct ver- sus indirect
P-3DP	Solid	No	No	M-XL	Medium	1m	Low	Me- dium	Indirect
P-SLS	Solid	No	No	M-L	Medium	100 lm	Low	High	Indirect
P-SLM	Solid	No	No	M-L	Medium	100 lm	Low	High	Indirect
S-3DP	Liquid	Yes	Yes	M-XL	High	100 lm	Low	Me- dium	Indirect
S-SLS	Liquid	Yes	Yes	M-L	High	100 lm	Low	High	Indirect
SL	Liquid	Yes	No	XS-M	High	<1 lm	Medium- High	Me- dium	Indirect
LOM	Solid	Yes	Yes	M-L	Medium	100 lm	Medium	Me- dium	Indirect
DIW	Liquid	Yes	No	S-XL	Low	10 lm	Low-Me- dium	Low	Direct
FDM	Liquid	Yes	No	S-M	Low	100 lm	Medium	Low	Direct
DIP	Liquid	Yes	Yes	S-M	Medium	10 lm	High	Me- dium	Direct

Tabella 1: schema riassuntivo che indicano le caratteristiche dei pezzi producibili con le varie tecnologie.

1.3.3 Tecnologie AM dirette

- Direct Ink Writing (DIW): questa tecnica è nota anche col nome di robocasting e si basa sulla deposizione di slurry, chiamati anche inchiostri, su un substrato adeguato, generalmente costituito da un bagno di olio o altri liquidi non bagnanti. Ad oggi è il metodo più utilizzato per la produzione di strutture porose fra le additive manufactory. La deposizione avviene attraverso l'estrusione, generalmente continua, dell'inchiostro a filo con la punta dell'estrusore, denominata nozzle, quasi a contatto con il substrato; durante il processo a seconda della macchina utilizzata si ha movimento della siringa oppure del piano di lavoro in modo tale che il filo vada progressivamente a costruire il pezzo desiderato. I nozzle sono generalmente compresi fra i 100 ed i 1000 μm e la loro dimensione ha fortissime influenze sugli altri parametri di processo. Il verde che si ottiene però ha generalmente dimensioni inferiori a causa dell'evaporazione del solvente che permette comunque valori di densificazione fino al 60%. La difficoltà principale riscontrata da tale tecnica riguarda la viscosità: il pezzo deve infatti avere una fluidità sufficientemente bassa da poter essere estruso ma, una volta depositato, non deve collassare. Per questo si sono trovate tre soluzioni che sono state usate in maniera sinergica nel lavoro su cui si basa questa tesi:
 - Si ha la possibilità di utilizzare miscele con comportamento non-newtoniano. Se si sfrutta l'effetto pseudoplastico si ottiene una diminuzione di viscosità durante l'estrusione a causa della forza applicata ma il filo, appena depositato non subisce più sforzi, escluso quello derivante dal suo stesso peso, e recupera quindi la sua rigidità. Si ha un ulteriore miglioramento se l'inchiostro possiede uno shear stress ben calibrato; in tal caso lo slurry si comporta come un liquido viscoso mentre viene spinto fuori dal filo ma poi assume le proprietà di un solido.
 - Si può calibrare il tipo di solvente e la sua quantità per far sì che evapori dopo l'estrusione in modo da irrigidire la struttura già durante il processo

di stampa. Se si utilizza tale espediente bisogna prestare attenzione affinché il solvente non evapori in maniera eccessiva prima della stampa; di conseguenza è preferibile preparare l'inchiostro in un sistema chiuso mantenendo i tempi di preparazione il più possibile costanti.

- Utilizzando degli additivi è possibile modificare la viscosità nel tempo. A titolo di esempio si può pensare ad un inchiostro basato su un polimero termoplastico a cui viene addizionato un reticolante in grado di agire a temperatura ambiente: in questo modo l'inchiostro acquisirà progressivamente più viscosità. Tale metodo è tuttavia sconsigliato perché impone la necessità di modificare le condizioni di stampa durante il processo stesso. Una valida variante si basa sull'utilizzo di un cross-linker che agisca rapidamente ma con temperatura di iniziazione sia maggiore di quella ambientale ed inferiore a quelle di fusione (o rammollimento) e a quelle presenti nella preparazione; la stampa va poi eseguita su un supporto riscaldante. Si noti che si può utilizzare una soluzione analoga anche per l'evaporazione del solvente di cui si è parlato nel punto precedente. Se si utilizza un reticolante lento e funzionante a temperatura ambiente è possibile preparare un inchiostro con fluidità di molto superiore a quella necessaria per la stampa, andando così a semplificare la produzione dell'inchiostro, e attendere poi che il reticolante aumenti la viscosità fino a portarla alla condizione ideale per la stampa.
- Direct inject printing (DIP): si parte da una sospensione di materiale ceramico generalmente contenente meno del 30% di ceramico, in forma di polveri submicrometriche, disperso in un liquido a cui si sono precedentemente aggiunti vari additivi che stabilizzano la sospensione. Il liquido può essere sia acqua che diversi fluidi organici, a seconda dei parametri che verranno utilizzati nel successivo processo di stampa. Il pezzo viene costruito facendo precipitare dalla testa

della macchina delle singole gocce di sospensione. Con questa tecnica si riescono a produrre strutture complesse con polveri impaccate ad alta densità; per creare geometrie complicate è però necessario prevedere nel progetto la costruzione di supporti che impediscano il collasso e che siano in una posizione che permetta la successiva rimozione. Attualmente la tecnologia DIP sta venendo perfezionata per la produzione industriale di componenti due-dimensionali.

- **Negative AM technologies:** questa tecnica si differenzia molto in quanto si produce uno stampo sacrificale in polimero che viene successivamente impregnato con una pasta ceramica; in un secondo tempo la parte polimerica viene rimossa tramite dissoluzione, pirolisi o altri metodi e il verde ceramico rimasto viene sinterizzato in forno. Per creare lo stampo si può utilizzare quasi qualunque tecnica additiva ottenendo forme dello stampo, e conseguentemente del pezzo finale, anche molto complesse.

1.3.4 Tecnologie AM indirette

- **Powder Based 3D Printing (P-3DP):** le tecnologie basate sulle polveri prevedono la deposizione di un layer di polvere fluida alternata dal fissaggio dei grani nelle posizioni volute; si ha quindi distribuzione delle particelle, generalmente con una lama chiamata “doctor blade” che permette un buon livellamento sul piano di lavoro. Successivamente la macchina segue le informazioni date dal file tridimensionale per legare le particelle attraverso diverse tecniche (compattazione locale, incollaggio). Il processo si ripete poi con i successivi strati di polvere fino al completamento del pezzo, o del suo verde. Il corpo così formato viene poi estratto dal letto di polvere in cui è immerso e viene pulito, ed è generalmente pronto all’uso. Si evidenzia che per utilizzare tali tecnologie per la costruzione di parti parzialmente cave bisogna prevedere nel progetto uno o più fori che permettano la rimozione della polvere contenuta all’interno della forma, e non è quindi possibile andare a creare porosità chiuse.

- Powder Based Selective Laser Sintering (P-SLS): questo metodo è analogo a quello appena descritto ma la “scrittura” dei singoli strati avviene tramite un raggio laser il cui supporto si sposta per portarlo in verticale rispetto ai grani che si vogliono fondere. Tale tecnica risulta di difficile utilizzo per molti materiali: i ceramici infatti rischiano la rottura a causa della loro scarsa resistenza agli shock termici prodotti dal passaggio del laser e, contemporaneamente, il breve tempo di riscaldamento non è sufficiente per avere una buona diffusione e i pezzi prodotti sono dunque caratterizzati da una povera densificazione. I metalli invece, a causa dell’elevata reattività chimica dovuta alle dimensioni ridotte delle polveri, tendono a reagire con estrema facilità e si è quindi costretti ad imporre o il vuoto o un’atmosfera inerte per impedire reazioni chimiche, andando così ad aggiungere tempi e costi al processo; per molte geometrie si è inoltre obbligati a costruire dei supporti da rimuovere in seguito, aumentando così il materiale utilizzato mentre il tempo richiesto resta approssimativamente lo stesso. Un’alternativa che aggira tali problemi per i ceramici prevede di miscelare alla polvere del legante che viene poi eliminato durante il trattamento termico; in questa maniera non si va a creare il pezzo finito ma il verde che viene poi ceramizzato in forno.
- Stereolitografia (SL): questa tecnologia produce il pezzo tramite fotopolimerizzazione di un bagno di resina liquida, a cui si può aggiungere particelle ceramiche; come nelle tecniche precedenti la costruzione della parte avviene layer su layer alternando la deposizione della resina e la sua solidificazione. Si possono trovare in commercio varie stampanti che sfruttano diverse varianti del metodo sopra descritto.
- Slurry Based 3DP (S-3DP): questa tecnica deriva da quelle basate sulle polveri, le quali vengono sostituite da delle paste. In questa maniera è possibile utilizzare paste ceramiche che portano alla formazione di pezzi ceramici con un maggior addensamento rispetto alle tecniche viste in precedenza. Con tale tecniche si deposita una sospensione sottile di particelle ceramiche come uno strato sottile

(comparabile a quello del tape casting) all'interno del quale avviene un processo paragonabile allo slip casting; infatti le particelle vanno a formare un compatto depositandosi sugli strati precedenti, già essiccati. La sovrapposizione di tali strati è tale per cui non si nota una evidente interfaccia fra gli strati e si riescono ad ottenere pezzi con densità potenzialmente superiori al 60%.

- **Laminated Object Manufacturing (LOM):** tale tecnica è nota anche sotto il nome di “layer laminated manufacturing” e si basa sulla produzione di pezzi a temperature e pressioni medio basse a partire da fogli, nastri o altre forme simili. Il maggior vantaggio nella produzione di ceramici utilizzando questo metodo è l'assenza di componenti organici nel verde che andrebbero eliminati nel successivo trattamento termico. Inoltre, se comparato ad alcune tecniche convenzionali come iniezione ed estrusione, mostra una discreta resistenza strutturale anche con valori di porosità elevati. La zona più critica è l'interfaccia fra i diversi layer che presenta spesso delaminazione, porosità interfacciale e ritiro dimensionale disomogeneo.

1.3.5 Confronto fra tecniche AM e tradizionali

Il confronto qui presentato verrà svolto in maniera essenzialmente qualitativa e presenterà solamente i macrogruppi in maniera generica. Si noti quindi che sarà incompleto e che alcune tecniche specifiche superano le limitazioni del gruppo di appartenenza. Nel corso del paragrafo verranno anche illustrati degli esempi che evidenzieranno quanto detto. Quello che si vuole dimostrare, in particolare, è che le differenze fra i metodi sono molto ampie e che, in generale, i punti forti di uno sono i punti deboli dell'altro rendendo quindi possibile un lavoro sinergico ma non una totale sostituzione.

- **Geometria:** la prima caratteristica che differenzia le tecnologie AM, rendendole molto attraenti, è la maggiore libertà geometrica che rende possibile la produzione di pezzi con forme particolari, porosità ordinate, parti cave e quindi più leggere. Questo permette una produzione mirata sia all'efficienza strutturale e

funzionale che all'ambito estetico che può essere utilizzato in creazioni artistiche. Dal punto di vista funzionale uno dei maggiori vantaggi consiste nella possibilità di produrre in un unico step un pezzo multicomponente, evitando quindi le limitazioni delle tecniche tradizionali che vanno ad unire le varie parti con saldature, viti e bulloni o altri metodi che riducono però la resistenza meccanica del pezzo; si possono inoltre creare con relativa facilità strutture che si riproducono le geometrie presenti in natura migliorando alcune proprietà del pezzo: ad esempio copiando la struttura interna delle ossa degli uccelli è possibile creare strutture semicave con un elevato incremento della resistenza specifica, mentre rifacendosi alle strutture cellulari si possono edificare strutture che smorzano le vibrazioni. Si vogliono presentare quattro esempi che sono stati, nella mia esperienza personale, particolarmente illuminanti; si noti che sono relativi alla tecnica di laser sinterizzazione di polveri di titanio:

- Tubo di Pitot: il tubo di Pitot è un apparecchio che viene montato per portare un fluido a dei sensori che ne misurano le caratteristiche. Una delle applicazioni più note lo vede installato sulle macchine di formula 1, F1, e sugli aerei per misurare la velocità relativa dell'aria, l'umidità e la temperatura. Lo strumento è costituito da due corpi cilindrici che formano approssimativamente una "L" con all'interno 5 microfori che ne percorrono l'intera lunghezza. Fino a qualche anno fa lo strumento veniva prodotto a partire da un cilindro che veniva forato e poi piegato a 90°; tale metodo però modificava in maniera severa anche i fori e il flusso di aria che arrivava ai sensori era dunque alterato. Oggi invece esiste la possibilità di produrre tramite stampa tridimensionale direttamente il pezzo finito che si dimostra più efficiente nell'indirizzare il flusso di aria verso le apparecchiature.
- Biella: la biella portata ad esempio è stata progettata per essere installata su una macchina telecomandata da competizione. La forma

esterna, ad eccezione di un forellino necessario per asportare la polvere dopo la stampa, si presentava del tutto uguale a quella del pezzo originale mentre l'interno era del tutto cavo; questa prima prova si è dimostrata inefficace perché il pezzo si è rotto in poco tempo. Il secondo tentativo, che si è invece rivelato un successo, consisteva nell'implementazione del primo; al posto di una struttura totalmente cava all'interno del pezzo si è costruito un intreccio tubolare, analogo a quello presente nelle ossa degli uccelli, che hanno migliorato la resistenza meccanica. Il risultato finale si presentava quindi sufficientemente resistente per l'applicazione richiesta (va montata su di un motore a scoppio da circa 30000rpm) e più leggero, portando quindi la macchina in questione ad ottenere un miglioramento di prestazioni.

- Struttura a nido d'ape: questa struttura è stata utilizzata come dimostrazione durante le fiere. È costituita da un "intreccio" di fili in titanio spessi circa un paio di millimetri che andavano a disegnare una struttura a nido d'ape. Si è rivelato uno dei pezzi d'esposizione più graditi sia da curiosi che da esperti del settore perché nonostante l'aspetto "debole" si dimostrava sufficientemente resistente da non piegarsi né rompersi sotto la pressione esercitata dalle persone che ci premevano sopra, mantenendo comunque un peso appena percettibile.
- Protesi: uno dei settori che si è dimostrato più interessato allo sviluppo della tecnologia additiva è quello sanitario. Utilizzando le tecniche tradizionali è possibile produrre solo protesi standard che non sono in grado di adattarsi bene alla fisionomia della maggior parte dei pazienti, andando a causare problemi anche nella vita di tutti i giorni. Con la stampa 3D invece si può scansionare tramite TAC la zona che necessita della protesi e, con l'assistenza di un

medico, si va a costruire la protesi costituita da materiali biocompatibili (come titanio e cromo-cobalto) in modo che sia perfettamente sagomata sullo specifico paziente. Potendo inoltre creare strutture semicave la si può produrre in modo tale da avere un peso non troppo oneroso per il paziente e da mantenere pressoché inalterato il baricentro.



Figura 9: immagini del tubo di Pitot (in alto), della biella (in basso a sinistra) e di una protesi, in particolare una coppa acetabulare (in basso a destra).

- **Dimensioni:** esclusi alcuni processi che costituiscono delle eccezioni, uno dei maggiori limiti delle tecniche AM rispetto a quelle tradizionali è dovuto ai volumi di lavoro più piccoli. In particolare questo problema è molto risentito per la stampa di polveri metalliche, le quali necessitano della presenza di un'atmosfera controllata o di vuoto per evitare la combustione. Attualmente tuttavia la stampante più grande esistente che lavora con le polveri metalliche è la “concept laser GmbH X LINE 2000R” dotata di un piano di lavoro $800 \times 400 \times 500 \text{mm}^3$; quella più grande in generale è invece la “Big delta” dell'azienda Wasp che vanta

dimensioni di $12 \times 6 \times 6 \text{m}^3$. Si può dunque affermare che la stampa 3D è in generale più versatile, in termini dimensionali, delle tecniche tradizionali ma bisogna ricordare che questo vale solo per alcune tecnologie di AM e non per tutte.



Figura 10: immagine della XLINE 2000R.





Figura 11: due immagini della Big delta dell'azienda Wasp.

- **Velocità:** questo argomento è più complesso da trattare dei precedenti in quanto è sensibile a molti parametri e si vuole quindi non solo confrontare le AM con le tecnologie tradizionali, ma anche due additive fra loro per permettere una migliore comprensione, ripetendo nuovamente che l'analisi non è esaustiva dell'argomento (ad esempio le stampanti utilizzate per produrre pezzi di grandi dimensioni, come ad esempio case, producono grandi volumi di materiale in tempi brevi). Per quanto riguarda il primo confronto si può dire che le tecnologie additive sono più lente ma più versatili: si ha cioè che per la produzione di grandi serie le tecnologie tradizionali si dimostrano superiori mentre per prototipi è preferibile la stampa 3D; si noti che esistono espedienti per combinare le due tecniche, come ad esempio produrre una piccola serie di controstampi utilizzando le AM e produrre con essi gli stampi da utilizzare con le tecnologie tradizionali. Per il confronto fra le tecniche additive si porta ad esempio il robocasting, svolto in laboratorio, e la stampa 3D di polvere tramite P-SLS: si vuole partire dall'ipotesi, errata ma semplificativa, che il tempo necessario a stampare un cubo pieno di 1cm^3 sia uguale con i due metodi; ora verranno illustrate le implicazioni di alcune varianti:
 - Il cubo mantiene le stesse dimensioni ma è semicavo all'interno: il robocasting necessita di un tempo sensibilmente minore mentre la stampa della polvere richiede approssimativamente lo stesso tempo perché il processo più lento di tale metodo è la stesura di un nuovo strato di polvere e non il passaggio del laser.

- Volendo produrre un numero maggiore di cubi (contenibili nel piano di lavoro): si può ridurre il tempo totale richiesto dal DIW andando a produrre una matrice da cui estrarre in seguito i singoli cubi, che risulta però tanto più elevato quanti più sono i campioni richiesti. Per il secondo metodo si costruiscono in parallelo tutti i campioni sullo stesso piano di lavoro; il tempo necessario sarà solo di poco superiore a quello necessario per produrre un solo campione.
- Se si vuole produrre un foglio monolayer di 1 cm^2 : il Direct Ink Writing richiederà tanto meno tempo quanti erano i layer richiesti per fare il cubo. Il P-SLS invece può richiedere pochissimo tempo se il foglio viene stampato in orizzontale oppure molto più tempo se il foglio viene stampato in verticale.
- Si vogliono stampare geometrie diverse: col primo metodo bisogna stampare ogni singolo pezzo separatamente mentre col secondo è possibile stampare più componenti in un unico step ottimizzando il piano di lavoro. È quindi evidente che, anche solo in termini di tempi, le tecniche AM sono molto varie e a seconda dei casi e dell'esperienza dell'operatore una può essere meglio dell'altra.
- Finitura superficiale: la finitura superficiale dei pezzi prodotti con le tecniche AM dipende sia dalla tecnologia utilizzata che dal materiale ma si può affermare che in generale è inferiore a quella ottenibile coi metodi tradizionali ed inadatta ad alcune applicazioni, come ad esempio la meccanica di precisione. Per mostrare questo particolare aspetto si riprende ad esempio la biella citata prima, mostrando gli step a cui è stata sottoposta dalla fine della stampa alla vendita.



Figura 12: nell'immagine sono presenti due bielle come escono dalla stampante (il supporto è differente perché la prima è stata stampata in obliquo e la seconda in verticale), la biella dopo la rimozione del supporto e la sabbiatura e quella finale dopo la lucidatura a mano.

- **Costi:** il fattore economico è uno dei più importanti nella società moderna ma è di analisi piuttosto complicata; approssimativamente si può affermare che i metodi tradizionali sono più adatti alle grandi produzioni di pezzi identici fra loro, la prototipazione rapida invece è più versata per la produzione di pezzi unici o miniserie. La seconda però ha anche il vantaggio di poter creare pezzi semivuoti con pattern interni che ne migliorano la resistenza specifica; questo permette di avere strutture molto resistenti e più leggere che permettono, come nel caso della biella descritta in precedenza, un minor consumo di carburante.

Dai confronti appena effettuati si nota che la manifattura additiva copre i difetti presenti nei metodi tradizionali che sono invece superiori in altri aspetti. Questo va a confermare la tesi presentata ad inizio paragrafo che i due metodi possono essere utilizzati in maniera sinergica ma non è possibile sostituire uno con l'altro. Si è anche evidenziato

che la tecnologia di stampa 3D è molto soggetta all'abilità ed esperienza dell'operatore che può andare a diminuire i tempi ed i costi modificando la disposizione sul piano di lavoro o modificando il disegno per produrre in contemporanea più pezzi inclusi in una matrice oppure per produrre un pezzo o con una forma più efficiente. In generale si può affermare che la stampa tridimensionale è favorita rispetto alle tecniche classiche quando si vogliono produrre forme difficili da creare con altre tecniche, prototipi o miniserie, oppure pezzi semicavi che andranno poi a produrre un risparmio di carburante nel tempo grazie al peso più contenuto. Un altro vantaggio mostrato dalla diminuzione di peso consiste nella migliore maneggiabilità dello strumento; si può pensare ad esempio ad il trapano da dentista che richiede di essere utilizzato in maniera continua per tempi relativamente lunghi e deve permettere al dentista un utilizzo preciso.

1.4 CERAMIZZAZIONE

La ceramizzazione è il processo attraverso il quale si ottiene la conversione del silicone in ossicarburo di silicio. Il metodo più comune, utilizzato anche nel lavoro su cui questa tesi è basata, è quello di pirolisi effettuata in forno. In particolare si deve scaldare il campione in forno in atmosfera inerte ed in movimento; l'atmosfera inerte serve ad eliminare la reazione competitiva di combustione e il gas in movimento favorisce la rimozione dei gas di decomposizione prodotti nel processo. Si evidenzia che esistono altri metodi come la pirolisi laser.

La difficoltà che ha trovato inizialmente tale tecnica è la notevole perdita di materiale che portava ad uno shrinkage lineare generalmente compreso fra il 20 ed il 30% ed alla formazione di abbondanti porosità indesiderate che a sua volta causava spesso cracking; si trovava dunque estremamente difficile l'utilizzo di PDCs per la produzione di pezzi ceramici, salvo per dimensioni inferiori al centinaio di micrometri.

L'introduzione di riempitivi ha avuto diversi effetti tra cui la riduzione dello shrinkage e della formazione dei macrodifetti di cracking ma non mostra diminuzione di porosità.

A fine paragrafo si riporta una figura che schematizza i risultati ottenibili ceramizzando diversi composti a base di silicio. In particolare si nota che dal trattamento termico applicato ad un silicone (secondo quadrante da sinistra) si ottiene un composto di silicio, carbonio e ossigeno ma con una stechiometria indefinita che dipende, a parità di composizione dei reagenti, dalla temperatura a cui viene effettuato il trattamento termico, la velocità di riscaldamento e da svariati altri parametri che sono riportati nella seguente tabella.

Processing parameters	References
Characteristics of the precursor (rheology, ceramic yield, reactivity, cross-linking)	Kroke and colleagues ^{121,307}
Presence and type (active, inert, functional) of fillers	Greil and colleagues ²⁷⁵⁻²⁷⁷
Shape of fillers (whiskers, platelets, nanotubes, short fibers, powders)	Shibuya et al. ²⁸⁶
Dimension of fillers (micro- or nanometer)	Griggio et al. ²⁸³
Atmosphere type (inert/reactive/vacuum)—during shaping or during ceramization	Greil and colleagues ^{276,308-310}
Atmosphere pressure—during ceramization	Liew and colleagues ²⁹⁰⁻²⁹⁴
Heating rate	Colombo et al. ¹
Heating temperature	Colombo et al. ¹
Dwelling time	Colombo et al. ¹

Tabella 2: tabella contenente i principali parametri che influiscono sulla ceramizzazione.

I diversi fattori verranno ora brevemente commentati:

- Caratteristiche del materiale: utilizzando materiali con caratteristiche diverse si favoriscono differenti tipologie di manifattura; il grado di reticolazione che si presenta durante il processo di formatura inoltre può ridurre fortemente la formabilità ed incrementare la formazione di porosità.

- Riempitivi (filler): i riempitivi, come si può notare nella tabella, influiscono sul risultato finale sia per la loro forma e dimensione che per la tipologia di filler:
 - Forma: la geometria, specialmente nel caso di particelle con elevata qualità superficiale, induce uno shrinkage anisotropo che porta alla formazione di componenti deformati.
 - Dimensioni: se si utilizzano riempitivi reattivi le loro dimensioni modificano la cinetica di reazione con la matrice circostante; è un fattore molto importante se si utilizzano polveri metalliche perché si rischia che il cuore di tali particelle resti non reagito.
- Atmosfera: la tipologia di atmosfera, e la pressione che esercita, può modificare la composizione finale del campione promuovendo alcune reazioni; per quanto riguarda la tipologia di gas è particolarmente importante il contenuto residuo di ossigeno perché può ridurre il tenore di carbonio (questo vale soprattutto quando si lavora con film sottili). La pressione bassa invece promuove le reazioni di riduzione termica del carbonio e quindi la cristallinità, mentre la struttura amorfa viene favorita da pressioni maggiori. È stato inoltre verificato che usando gas azoto con pressioni superiori alle 200 atmosfere una frazione del gas viene incorporato dal campione, modificandone le proprietà, come ad esempio la conducibilità elettrica.
- Parametri termici: i fattori legati alla temperatura, come velocità di riscaldamento, tempo e temperatura di mantenimento, influenzano la composizione e la microstruttura del materiale ceramico perché modificano le reazioni di riduzione termica del carbonio e quindi il grado di cristallinità. Una velocità di riscaldamento troppo elevata va inoltre ad incrementare le cricche causata dalla liberazione dei gas di decomposizione; per pezzi di pochi mm³ è necessario utilizzare velocità inferiori ai 2°C/min.

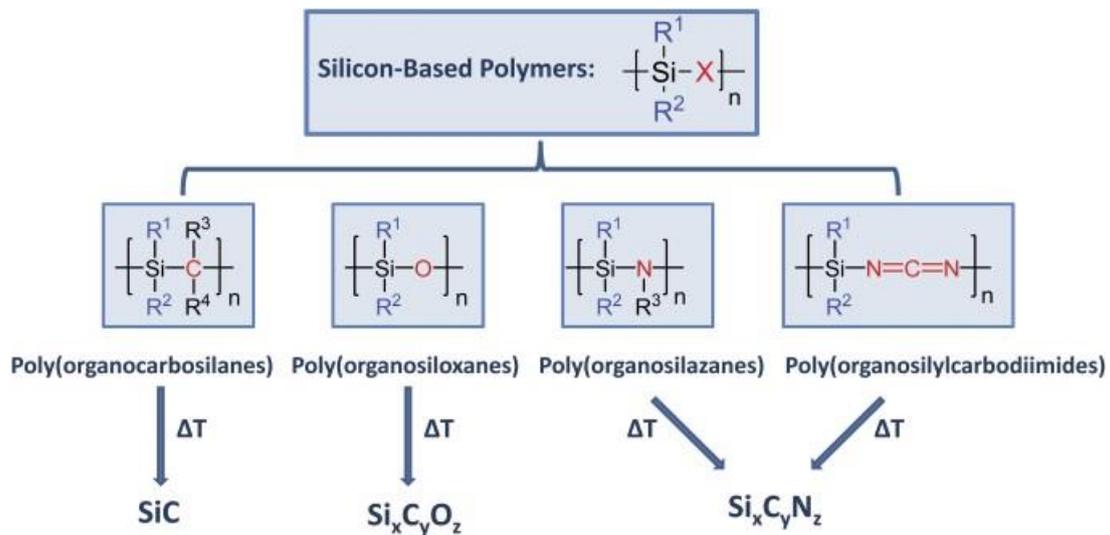


Figura 13: schema che sintetizza il risultato generico della ceramizzazione di alcuni materiali a base di silicone.

1.5 ANALISI DEI CAMPIONI

Si riportano ora le analisi effettuate sui campioni dove si specificheranno i macchinari utilizzati, i relativi dati di input e, se presenti, le formule che verranno utilizzate in seguito. I dati ottenuti in output verranno invece mostrati nella sezione sperimentale del lavoro così come le grandezze ottenute tramite i calcoli. Nel capitolo inerente ai risultati invece si riporteranno unicamente i dati utili per comprendere le caratteristiche dei pezzi prodotti, opportunamente commentati.

1.5.1 Prove meccaniche

Si sono svolte le prove meccaniche di compressione utilizzando una macchina “Instron 1121 UTM”. Per eseguire tale test il macchinario viene equipaggiato con due piatti in acciaio con quello inferiore fisso, dove si colloca il campione, e quello superiore se-movente. Dopo che si è impostata la velocità di deformazione, che nel nostro caso corrisponde a 0,5mm/min, la prova può partire e si ottiene in output una tabella di dati

contenente la coppia forza e allungamento. Ci si limita alla prova di compressione perché a causa della fragilità del materiale ceramico utilizzato gli altri test non darebbero valori attendibili.

Successivamente è necessario convertire la tabella ottenuta in una di sforzo/deformazione tramite le seguenti formule.

$$\sigma = F/A \quad [3]$$

$$\varepsilon = v \cdot t/h_0 = \Delta h/h_0 \quad [4]$$

Dove:

σ =sforzo applicato;

F=forza applicata dalla macchina;

A=area della sezione resistente;

ε =deformazione unitaria del campione;

v =velocità di avanzamento della macchina= $0,5 \frac{mm}{min}$;

t=tempo richiesto per la compressione;

h_0 =altezza iniziale del campione;

Δh =accorciamento del campione durante la prova.

1.5.2 Thermo-Gravimetric Analysis

La TGA, Thermo-Gravimetric Analysis, è stata condotta in atmosfera di gas azoto utilizzando il modello “DTA/TGA STA409”. Il range di temperatura che si è andati a studiare è compreso fra [25;1000]°C e ha fornito le variazioni di massa in funzione di tempo e temperatura; l’altro parametro importante utilizzato nello studio delle reazioni

che avvengono nel campione è la velocità termica imposta, che nello studio presente corrisponde a 5°C/min.

1.5.3 Scanning Electron Microscopy

Il SEM, Scanning Electron Microscope, utilizzato in questo lavoro utilizza come sorgente di elettroni il FEG, Field Emission Gun, che sfrutta la differenza di potenziale che si instaura fra la punta di tungsteno (di diametro inferiore ai 100nm) e l'anodo per estrarre gli elettroni ed accelerarli: si evidenzia che il potere di penetrazione delle particelle aumenta con l'accelerazione che gli si impone. Utilizzando il FEG si ottiene, rispetto agli altri metodi, una maggior luminosità ed un minor rumore di fondo, permettendo una migliore analisi.

1.5.4 Stereomicroscopio

Il microscopio utilizzato è una variante di quello ottico, che prende il nome di stereomicroscopio e che si fornisce l'immagine derivante dalla luce riflessa dai campioni e non da quella che li attraversa. Per questa sezione delle analisi non esistono parametri utilizzati univocamente perché si tratta di uno studio qualitativo dove si sono utilizzati diversi ingrandimenti per andare a guardare il campione in varie scale, partendo da un minimo di 0,6 ad un massimo di 5,2.

1.5.5 Porosità

Lo studio della porosità è stato eseguito utilizzando un picnometro ad elio "Micromeritics Accupyc 1330, GA" e utilizzando in calibro digitale ed una bilancia. In output il primo macchinario fornisce il volume effettivamente occupato dal materiale, V_g , e la densità reale, ovvero la densità del solo materiale, ρ_a . Con calibro e bilancia si rilevano

invece i valori apparenti, ovvero quelli ottenuti considerando anche le porosità, di volume V e massa m . Successivamente con tali dati ci si calcola la frazione volumetrica delle porosità aperte (P_{pa}), che verranno confrontate con quelle nominali, P_n , attraverso la formula presentata a seguito

$$P_{pa} = 1 - \frac{\rho_g}{\rho_a} = 1 - \frac{V_g}{V} \quad [5]$$

1.5.6 Elettrica

Le analisi elettriche sono state condotte da un'azienda americana utilizzando il "three electrode setup" dove l'elettrodo di riferimento è costituito dalla cella Ag/AgCl mentre il contro elettrodo è un filo di platino; come legante invece si è utilizzato il PVDF e come conduttore il nerofumo, dopodichè si è addizionato del NMP per formare uno slurry e si è infine essiccato il composto. Come elettrolita infine si è utilizzata una soluzione acquosa 1M di Na_2SO_4 . Utilizzando tale setup si è andati ad eseguire un'analisi ciclovoltametrica per un range di potenziale compreso fra $[-0,1;1]$ volt con scan rate di 10, 50, 100, 200 mV/s .

1.6 APPLICAZIONI

1.6.1 Batterie Litio ione

Gli accumulatori agli ioni di litio sono le batterie ad oggi più utilizzate nell'elettronica di consumo come per cellulari e computer portatili; vengono anche utilizzate per le auto elettriche. La loro diffusione è dovuta all'elevato rapporto di prestazioni rispetto al peso e alla lenta perdita di carica quando non è in uso, chiamata autoscarica, che corrisponde all'incirca al 5% mensile. Attualmente gli anodi per tali accumulatori sono costituiti principalmente da materiali grafici grazie al prezzo contenuto ed all'elevata reversibilità; tali materiali hanno però limitazioni considerevoli quali incapacità di funzionare ad elevate temperature ed instabilità durante cicli prolungati. Si è dunque alla

continua ricerca di nuovi materiali che siano economicamente vantaggiosi e dotati, contemporaneamente, di migliori caratteristiche di capacità, durata e velocità di ricarica.

Attualmente esiste un crescente interesse riguardante materiali a base ceramica prodotti attraverso la pirolisi di polimeri pre-ceramici. In generale il contenuto di carbonio porta a significativi miglioramenti nella capacità di conservazione degli ioni di litio ma le proprietà elettrochimiche dipendono da diversi altri parametri, di cui l'influenza principale è data dalla composizione. Tuttavia le caratteristiche variano anche in base alla temperatura di trattamento termico perché in tale modo si modifica il tipo di fase carboniosa che si forma e la microstruttura del pezzo.

2 LAVORO SPERIMENTALE

Il lavoro condotto in laboratorio verrà ora descritto nei diversi paragrafi, dove si illustrerà la funzione dei vari materiali e le considerazioni che hanno portato alla modifica della composizione dei vari inchiostri (di cui si riporteranno i migliori risultati) e delle condizioni di processo. Si indicheranno anche i passaggi successivi così come i principali problemi che hanno ostacolato il lavoro ed i macchinari utilizzati per ciascuno step.

2.1 MATERIALI

In questo capitolo si indicheranno le proprietà volute per l'inchiostro e i componenti della miscela, unitamente a quattro tabelle che indicheranno le quattro migliori composizioni ottenute; queste sono divise a seconda della presenza o assenza di grafite e la dimensione della punta per cui si è creato l'inchiostro

2.1.1 Proprietà richieste per l'inchiostro

L'inchiostro, ovvero la miscela formata dai componenti sopra descritti, deve rispettare le seguenti condizioni base per poter essere stampato ed in seguito ceramizzato:

- Viscosità: deve essere sufficientemente fluido da dare la possibilità di stamparlo usando la pressione, relativamente debole (6 bar), generata dalla pompa ed al contempo non troppo bassa per prevenire il collasso causato dal suo stesso peso. Durante la stampa inoltre avere una maggiore viscosità comporta una maggiore tendenza al ritorno viscoelastico che causa dei caratteristici "riccioli" sul filo all'uscita della punta. Si anticipa già da ora che la soluzione trovata si basa sul comportamento non newtoniano degli inchiostri finali e sull'elevata pressione di vapore del solvente che, grazie anche all'elevata superficie di contatto con l'aria

dovuta ai diametri micrometrici dei fili che costituiscono i campioni, evapora già durante il processo di stampa andando quindi a ridurre la fluidità.

- **Concentrazione:** il contenuto di solvente non può essere troppo elevato perché viene in seguito rimosso. Ciò significa che all'aumentare della quantità di isopropanolo si ha un sempre più marcato ritiro dimensionale che porta ad avere un campione, al termine dell'intero processo, diametro dei fili di molto inferiore a quello nominale e, se questo è disomogeneo, anche a rottura per assottigliamento localizzato.
- **Resa ceramica:** analogamente al punto precedente bisogna impedire un'eccessiva perdita di materiale rispetto al pezzo appena stampato per garantire una diminuzione di spessore meno accentuata. Il pezzo perde materiale non solo attraverso l'evaporazione del solvente ma anche dalla decomposizione che lo trasforma da silicone ad ossicarburo di silicio. Una resa ceramica elevata corrisponde quindi ad un minor decremento di materiale e riduce la variazione dimensionale.
- **Omogeneità:** l'inchiostro prodotto deve presentarsi il più possibile omogeneo sia chimicamente sia per quanto riguarda le proprietà. In particolare si devono ridurre il più possibile, o preferibilmente eliminare, le bolle d'aria e gli aggregati. È inoltre fondamentale un buon mescolamento soprattutto dopo l'aggiunta del reticolante. Se presente localmente in forma concentrata induce una rapida reticolazione della frazione di inchiostro con cui si trova a contatto producendo delle scagliette solide che andrebbero successivamente ad intasare la punta durante la stampa.
- **Temperature:** dopo la stampa, una volta che il campione si è adeguatamente seccato, si procede alla ceramizzazione e quindi è necessario avere uno scaffold per il quale la temperatura di pirolisi sia inferiore a quelle di fusione (o di rammollimento se si utilizzano materiali amorfi) e di eventuali altri processi. Tuttavia, l'inchiostro da noi utilizzato ha una temperatura di rammollimento molto bassa, intorno ai 60°C, di molto inferiore a quella di ceramizzazione; per ovviare a tale

problema, noto a priori, si utilizza un reticolante che trasforma la miscela da termoplastica a termoindurente, andando quindi ad eliminare il rammollimento.

- **Distacco:** dopo la stampa e l'essiccazione, che può essere naturale oppure forzata, il campione dev'essere rimosso dal substrato in modo da essere poi inserito nel forno per la ceramizzazione. Come è noto però i siliconi possiedono ottime proprietà adesive e quindi questo punto, causato anche dalle dimensioni ridotte dei campioni e dalla conseguente debolezza meccanica, si è dimostrato particolarmente dolente e la sua soluzione ha richiesto numerose prove.
- **Colore:** questa condizione inizialmente è stata fondamentale poiché i campioni bianco-trasparenti e costituiti da fili molto sottili precludevano l'analisi visiva durante la stampa, impedendo quindi di capire se i parametri del processo fossero corretti fino all'uscita del pezzo dalla macchina. Tuttavia questa richiesta si è poi rivelata superflua verso la fine del lavoro, in quanto l'esperienza ha permesso di individuare in maniera efficace l'eventuale necessità di modificare la pressione di estrusione o la velocità di movimento della macchina nonostante la poca visibilità.
- **Dimensioni delle polveri:** si sono utilizzate polveri sottili (in alcuni casi sono state anche setacciate) in modo da aumentarne la reattività e quindi la velocità di solubilizzazione. Si evidenzia però che al diminuire del diametro medio delle particelle aumenta anche la loro tendenza a formare aggregati; per questa ragione i componenti vengono addizionati al solvente poco per volta. Una volta inseriti tutti i componenti si possono eseguire cicli di miscelazione più brevi ottenendo una buona omogeneità.
- **Atossicità:** dato che la stampa viene eseguita in un sistema aperto è necessario, o quantomeno preferibile, utilizzare materiali che non producano danni al contatto (in ogni caso si utilizzano guanti e camice) e soprattutto che i componenti volatili non siano tossici. Si evidenzia però che, come riferito nel punto prece-

dente, si utilizzano nella preparazione polveri molto sottili ed è dunque necessario l'utilizzo di una maschera durante la miscelazione dell'inchiostro, che viene inoltre eseguita sotto cappa.

2.1.2 Composizione inchiostro

Per produrre gli inchiostri sono usati i seguenti materiali:

- MK di silice: è il componente principale dell'inchiostro.
- Isopropanolo: è il solvente utilizzato; aumentandone la quantità si ottiene una maggiore fluidità, tuttavia se si utilizza in quantità elevate la struttura non resiste al proprio peso e collassa, inoltre si avrebbero concentrazioni troppo basse degli altri componenti e si formerebbero dunque vuoti, nocivi per il pezzo. Se invece si utilizzasse troppo poco solvente si avrebbero due diversi problemi; ci sarebbe infatti il rischio che l'inchiostro solidifichi a causa della precoce evaporazione dell'isopropanolo provocherebbe o l'otturazione del nozzle, impedendo la stampa, oppure una scarsa adesione fra i vari layer (che idealmente dovrebbero rimanere bagnati per aderire fra loro per poi asciugarsi abbastanza da ottenere una viscosità sufficientemente elevata da mantenere la forma e permanere paralleli al piano di lavoro)
- Fumo di silice R106: è il filler ed il componente che conferisce la caratteristica pseudoplastica al composto (il comportamento non-newtoniano) e contemporaneamente permette una migliore ceramizzazione riducendo la perdita di materiale durante la pirolisi e il conseguente rischio di rottura.
- Reticolante GF91: nonostante durante lo stampaggio sia molto influente e, come si illustrerà in seguito dannoso, si rivela fondamentale nel successivo step di ceramizzazione; è necessario per trasformare l'inchiostro termoplastico in termoisolante per impedire che si abbia fusione prima della trasformazione pirolitica.

- Grafite: l'utilizzo della grafite in polvere, preventivamente setacciata con maglie di 45 μm , è stata introdotta in un secondo tempo nel tentativo di produrre particelle di grafite finemente disperse nella matrice di SiOC; l'effetto aggiuntivo che si è ottenuto consiste in un considerevole miglioramento del flusso in uscita grazie all'azione lubrificante della polvere.



Figura 14:piano di lavoro. Da sinistra si ha isopropanolo, MK, grafite, fumo di silice e reticolante GF91.

Durante il lavoro in laboratorio si sono andati a produrre diversi inchiostri, andando a modificare di volta in volta la composizione e gli altri parametri di processo, allo scopo di migliorarne le caratteristiche e di risolvere le varie problematiche che si sono presentate nel corso del lavoro. Alcuni dei problemi sono stati risolti modificando le condizioni di stampa e di mescolamento, ma la sezione del lavoro che ha modificato in maniera più profonda le caratteristiche corrisponde alla modifica della composizione dell'inchiostro stesso e all'utilizzo di alcuni accorgimenti che verranno illustrati nei seguenti paragrafi; alcuni di questi, seppur funzionanti, sono stati in seguito abbandonati per diverse ragioni, che verranno anch'esse spiegate; si indicheranno anche alcune

idee alternative per la risoluzione dei problemi ma non utilizzate per mancanza degli strumenti adatti.

2.1.3 Tabelle inchiostri

Nome	m	m%	Densità	Vol	Vol%
	[g]	[%]	[g/cm ³]	[ml]	[%]
IPA	1,45	0,189542	0,786	1,844784	0,275631
MK	5,35	0,699346	1,2	4,458333	0,666123
C	0,425	0,055556	2,1	0,202381	0,030238
FS	0,385	0,050327	2,2	0,175	0,026147
Reticolante	0,04	0,005229	3,21	0,012461	0,001862
TOT	7,65	1	X	6,692959	1

Tabella 3: composizione dell'inchiostro contenente grafite ottimizzato per il noozle da 250 μm .

Nome	m	m%	Densità	Vol	Vol%
	[g]	[%]	[g/cm ³]	[ml]	[%]
IPA	1,4	0,191912	0,786	1,78117	0,274728
MK	5,355	0,734064	1,2	4,4625	0,688296
FS	0,5	0,06854	2,2	0,227273	0,035055
Reticolante	0,04	0,005483	3,21	0,012461	0,001922
TOT	7,295	1	X	6,483404	1

Tabella 4: composizione dell'inchiostro senza grafite ottimizzato per il noozle da 250 μm .

Nome	M	m%	Densità	Vol	Vol%
	[g]	[%]	[g/cm ³]	[ml]	[%]
IPA	1,5	0,184729	0,786	1,908397	0,274593
MK	5,355	0,659483	1,2	4,4625	0,642094
C	0,45	0,055419	2,1	0,214286	0,030833
FS	0,775	0,095443	2,2	0,352273	0,050687
Reticolante	0,04	0,004926	3,21	0,012461	0,001793
TOT	8,12	1	X	6,949916	1

Tabella 5: composizione dell'inchiostro contenente grafite ottimizzato per il noozle da 400 μ m.

Nome	M	m%	Densità	Vol	Vol%
	[g]	[%]	[g/cm ³]	[ml]	[%]
IPA	1,75	0,228908	0,786	2,226463	0,321339
MK	5,355	0,700458	1,2	4,4625	0,644061
FS	0,5	0,065402	2,2	0,227273	0,032802
Reticolante	0,04	0,005232	3,21	0,012461	0,001798
TOT	7,645	1	X	6,928697	1

Tabella 6: composizione dell'inchiostro senza grafite ottimizzato per il noozle da 400 μ m.

Si evidenzia che sono state riportate sia le quantità relative che quelle assolute. Questo perché oltre ad ottimizzare la composizione dell'inchiostro si è cercato di trovarne la massima quantità che è possibile produrre e stampare prima che il reticolante agisca in maniera eccessiva ostacolando il lavoro.

2.2 CONDIZIONI DI PROCESSO

2.2.1 Produzione inchiostro

La produzione dell'inchiostro è stata condotta con due macchinari differenti, un macinatore planetario fino a Natale ed un miscelatore da gennaio. Questa modifica è avvenuta perché il secondo permette tempi più brevi ma è arrivato in laboratorio con l'anno nuovo.

Utilizzando il macinatore planetario si segue la seguente procedura:

- Si mette isopropanolo nella quantità voluta in una giara di agata compatibile con il macinatore. È possibile procedere a questo primo step sia utilizzando la bilancia che una siringa graduata; questo perché è in quantità elevate ed è allo stato liquido. Per sicurezza si sono utilizzati entrambi i metodi in parallelo, cioè si è verificato che il volume voluto corrispondesse al peso corretto.
- Si addiziona la polvere di silicone poco per volta mescolando con una spatola fino a completa dissoluzione (se si nota che si fatica a dissolverlo si smette di aggiungere polvere e si continua a mescolare fino a farla entrare completamente in soluzione). Il mescolamento è molto importante perché permette di ottenere una migliore omogeneità utilizzando il macinatore per meno tempo.
- Negli inchiostri contenenti grafite si prende la polvere e si setaccia con maglie da 45 μ m (per evitare che si otturi la punta del nozzle), successivamente si addiziona la quantità desiderata alla soluzione in maniera analoga a quanto visto per la polvere siliconica e si aggiunge il disperdente per evitare che la polvere, molto reattiva a causa delle ridotte dimensioni ed alla conseguente superficie elevata, si impacchi. Nei casi in cui non si è utilizzata la grafite si è aggiunto un colorante naturale all'1% ponderale rispetto al silicone; questo perché altrimenti si otterrebbero pezzi bianchi semi-trasparenti e il controllo visivo durante lo stampaggio e la successiva analisi tramite microscopio ottico sarebbero più difficoltose.

- Si inseriscono nella giara di agata sei sfere dello stesso materiale, si mette il coperchio dotato di guarnizione e si utilizza il parafilm per sigillare l'incastro delle due parti.
- Si appoggia la giara nel macinatore spento, si regola tramite una manovella il contrappeso che dev'essere simile a quello della giara (se si utilizza quella in agata, come nel nostro caso, si imposta 2,2 Kg), si blocca la giara con un pistone e si imposta il programma voluto inserendo il tempo di mescolamento e la velocità, quello di riposo ed il numero di ripetizioni desiderate. Tali dati sono presenti in fondo al paragrafo in forma di tabella alla riga "primo".
- Finita la miscelazione si riapre la giara e si addiziona il fumo di silice (R106) ponendo molta attenzione a versarne solo un poco alla volta e mescolando molto bene; questo perché si ha un forte aumento della viscosità che rende più complessa l'omogeneizzazione.
- Si richiude e sigilla la giara; poi si miscela nuovamente tramite il macinatore utilizzando i parametri alla riga "secondo"
- Si addiziona il reticolante e si esegue per la terza ed ultima volta il mescolamento meccanico, i cui parametri sono riportati alla linea "terzo".
- Come ultimo step si apre la giara e, utilizzando una spatola o le dita (in entrambi i casi dopo essersi rimessi camice e guanti), si trasferisce l'inchiostro in una siringa cercando di creare meno vuoti possibili. Poi si inserisce un pistone e lo si spinge lentamente e battendo delicatamente la siringa sul bordo del tavolo, fermandosi quando l'inchiostro inizia ad uscire all'estremità opposta. Poi si mettono due tappi, uno a ciascuna uscita. Se l'inchiostro non può essere utilizzato subito si sigillano i due tappi con il parafilm e si mette la siringa in frigo.
- Il prima possibile si deve pulire la giara; per fare questo bisogna togliere la maggior parte del residuo utilizzando acetone e della carta assorbente, dopo si può fare la pulizia "di fino" inserendo all'interno sabbia con acqua ed acetone e facendo andare il macinatore per qualche minuto (anche in questo caso si sigilla con il parafilm).

	t_{mesc}	V_{mesc}	t_{pausa}	n° ripetiz	t_{tot}	$T_{\text{complessivo}}$
	[min]	[rpm]	[min]	[min]	[min]	[min]
Primo	5	100	10	2	20	125
Secondo	15	200	10	4	90	
Terzo	15	350	0	0	15	

Tabella 7: schema di mescolamento del macinatore.



Figura 15: macinatore con giara di agata.

Utilizzando il miscelatore il processo è molto simile:

- Si inserisce la polvere di MK e quella di grafite, in ordine e ponendo sempre molta attenzione al mescolamento, nell'apposito contenitore, fatta eccezione per il fumo di silice ed il reticolante.
- Si inserisce il recipiente nel miscelatore e, una volta tarato il peso (≈ 275), si fa partire il programma di miscelazione desiderato.
- Una volta terminato il mescolamento si aggiunge all'inchiostro il fumo di silice e si esegue un nuovo processo di mescolamento.
- Si aggiunge il reticolante, si mescola adeguatamente e si fa una nuova miscelazione con un differente programma, molto più breve del precedente, per evitare reticolazione prematura a causa del calore sviluppato durante l'operazione.

- Si trasferisce l'inchiostro in una siringa con lo stesso procedimento visto in precedenza.
- Si pulisce il recipiente utilizzando della carta assorbente inumidita con acetone.

	t_{mesc}	V_{mesc}	$t_{\text{complessivo}}$
	[min]	[rpm]	[min]
Primo	3	1200	8
Secondo	3	1100	
Terzo	2	1100	

Tabella 8: schema di mescolamento del miscelatore.



Figura 16: immagine del miscelatore e del contenitore.

Si evidenzia che il tempo richiesto con il miscelatore è di molto inferiore rispetto a quello necessario se si utilizza il macinatore.

Per quanto concerne il miscelatore esistono due principali tipologie di recipienti: quello normale, che viene utilizzato per miscele molto brevi e per materiali che non subiscono variazioni se scaldati, ed uno dotato di liquido refrigerante. Se si utilizza il secondo è necessario riporlo in precedenza in frigorifero e lasciarlo per un tempo adeguato. Nel lavoro svolto in laboratorio si sono inizialmente utilizzati entrambi, ma si è

poi notato che con la prima tipologia si otteneva un inchiostro liquido con all'interno dei frammenti solidi: l'ipotesi più probabile sviluppata consiste nell'idea di aver ottenuto una reticolazione localizzata, in altre parole il reticolante, a causa dell'aumento di temperatura dovuto all'attrito, ha reagito con il silicone che lo circondava prima di miscelarsi. Sono state condotte delle prove anche in assenza di reticolante ottenendo con la prima tipologia, e a parità degli altri parametri, un inchiostro più viscoso. Anche in questo caso si è sviluppata una teoria secondo la quale il calore portava ad una parziale evaporazione del solvente, andando appunto ad aumentare la viscosità dell'inchiostro. Lo stesso problema si è visto nella fase iniziale, cioè quando attraverso il procedimento "trial and error" si cercava un programma che desse una buona miscelazione; in questo caso, se il solvente non si è legato adeguatamente ai soluti, l'estrazione del solvente è dovuto alla forza centrifuga ed alle diverse densità.

Nell'ultimo periodo del lavoro in laboratorio il miscelatore è stato usato da molte persone e questo ha portato due problemi: in primo luogo si è talvolta rivelato impossibile eseguire la miscelazione subito dopo aver addizionato il reticolante, in tali casi si è avuto meno tempo per il successivo processo di stampa a causa del forte aumento di viscosità indotto dalla reticolazione. Il secondo problema consiste invece nel riscaldamento del contenitore e del macchinario a causa dell'uso intensivo; in caso non si attenda il tempo necessario al raffreddamento si catalizzano sia la reticolazione che l'evaporazione del solvente, ottenendo quindi un inchiostro molto più viscoso del voluto ed impossibile da estrarre attraverso la punta prevista.

2.1.2 Problemi e soluzioni

I problemi principali derivanti dall'inchiostro stesso sono divisi nelle seguenti categorie:

- Per alcune composizioni l'inchiostro ha mostrato una forte tendenza, manifestatasi durante il processo di stampa, ad arricciarsi all'uscita del nozzle al posto di

presentarsi come un filo uniforme. Le cause a cui si è risaliti sono due: la presenza di agglomerati, che impediscono il flusso uniforme in output, e la propensione a formare entanglements, causata dalla lunghezza delle catene. Si è dunque tentata una soluzione che andava ad inibire il problema da entrambi i lati. Una volta preparato l'inchiostro lo si è sottoposto a vibrazioni in modo da favorire la dissoluzione di eventuali aggregati e si sono rotte le macromolecole polimeriche accorciandole e diminuendo quindi il ritorno viscoelastico. Tale soluzione è stata in seguito abbandonata perché, nonostante l'efficacia mostrata, andava a diminuire la viscosità della miscela, inoltre la soluzione si distanziava dal proposito del lavoro svolto, ovvero la produzione di campioni con buone caratteristiche minimizzando al contempo costi e tempi. Si è quindi andati a modificare la composizione fino a giungere all'eliminazione di tale difetto senza ricorrere ad ulteriori apparecchiature ed evitando quindi di aggiungere tempi e costi.

- Un'altra delle difficoltà avute è la presenza di bolle d'aria nell'inchiostro all'interno della siringa: anche facendo il processo di trasferimento ponendo molta attenzione si è rivelato impossibile evitare completamente la formazione di tali discontinuità che sono state divise due classi: se le bolle sono presenti in miscele poco viscoso è sufficiente agitare la siringa manualmente in modo da spostare l'aria, grazie alla diversa densità, sulla punta della siringa. Se la miscela è più viscosa invece, oltre ad avere più facilmente forte presenza di bolle, è più difficile la rimozione delle stesse a causa della più alta resistenza allo scorrimento; si può ridurre la presenza d'aria utilizzando i programmi di degassaggio del miscelatore, tenendo però presente che la completa rimozione di aria potrebbe portare a tempi e velocità di mescolamento abbastanza elevati da generare calore sufficiente ad attivare localmente il reticolante. Per questa ragione si è costretti ad impostare il programma di defoaming in modo da rimuovere solo parzialmente l'aria. Il problema costituito dalla presenza di bolle può essere anche diviso in due differenti classi a seconda della tipologia di danno causato: se le bolle sono molto piccole si otterrà che il filo estruso sarà localmente più sottile

nei punti in cui esce anche l'aria, in tali zone si avrà concentrazione degli sforzi e contemporaneamente un'area resistente inferiore a quella teorica, andando a causare cedimento localizzato a sforzi decisamente inferiori a quelli nominali; grazie però alla forma "a rete" degli scaffolds tale problema è pericoloso per la struttura in trazione ma non in compressione. Se le bolle invece sono grandi si avrà un problema molto più grave, ovvero l'interruzione del filo all'uscita dell'estrusione e di conseguenza una produzione incompleta del pezzo che dev'essere quindi scartato. Si è pensato ad alcune alternative per una più efficiente rimozione delle bolle ma nessuno di questi ha dato risultati soddisfacenti. Si portano a titolo di esempio un paio di potenziali soluzioni pensate e successivamente scartate: si è pensato di mettere la siringa in una campana da vuoto in modo da estrarre l'aria, ottenendo in tal senso una buona soluzione, ma si ha il solvente (isopropanolo, IPA) è caratterizzato da alta pressione di vapore e con la depressione prodotta nella campana tenderebbe a passare dal sistema della miscela all'ambiente della campana. Si è pensato anche di rimuovere l'aria totalmente grazie al programma di defoaming e introdurre successivamente il reticolante; per fare questo si utilizza una quantità inferiore di IPA nella produzione di inchiostro e si usa la differenza per sciogliere il catalizzatore solido, e si inietta poi la soluzione ottenuta nella miscela utilizzando una siringa a punta sottile, per poi eseguire il normale. Tale metodo si è però rivelato controproducente perché, pur permettendo una buona rimozione dell'aria, porta ad avere il reticolante concentrato che ha poi molte difficoltà nel disperdersi in maniera omogenea e andrebbe invece a catalizzare la trasformazione del silicone in termoindurente in zone localizzate. Si evidenzia che utilizzando la polvere di grafite, grazie alle sue proprietà lubrificanti, si riesce a produrre inchiostri con presenza meno marcata di bolle e che la loro eliminazione è comunque più agevole. Si noti inoltre che i termini "grande" e "piccolo" con cui ci si riferisce alle bolle sono relativi alla dimensione dei nozzle: quindi una bolla di una certa grandezza può essere considerata piccola se si utilizza una punta di dimensioni maggiori, e quindi un

inchiostro più viscoso (che quindi favorisce la presenza di bolle più grandi) ma si considera grande con nozzle inferiori, dove però si utilizzerà un inchiostro più fluido che andrà a favorire la formazione di bolle più piccole. In generale quindi il problema si è fortemente attenuato andando a produrre inchiostri con viscosità di poco superiore a quella necessaria per cui il campione non collassi a causa del suo stesso peso.

2.2 STAMPA

2.2.1 Parametri

Il processo di stampa viene controllato principalmente da due parametri che devono essere aggiustati in base alla viscosità dell'inchiostro (dove bisogna considerare anche il comportamento non newtoniano) e la dimensione del nozzle: la velocità di movimento della stampante e la pressione della pompa che viene utilizzata come forza motrice per estrarre l'inchiostro.

La velocità di macchina è in termini relativi; si misura in percentuale (è importante evidenziare che si può superare il 100%) rispetto a quella imposta localmente dal file scritto in linguaggio G-code dello specifico scaffold. Come regola generale, per i pezzi prodotti nel lavoro che ha ispirato questa tesi, aventi geometria sufficientemente semplice da essere stampati con un singolo filo continuo, si impone da file una velocità costante e poi eventualmente modificare quella relativa tramite la macchina. In questo caso il pezzo viene utilizzato come riferimento e il successivo viene stampato partendo già con i parametri aggiustati (per la pressione il processo è analogo ma è più complesso a causa della variazione di viscosità indotta dal reticolante GF91).

Vengono ora elencate quattro condizioni semplificative per mostrare gli effetti della velocità e della pressione sul campione, si evidenzia però che bisogna considerare i parametri insieme e che questa approssimazione è solo indicativa nella maggior parte dei casi ed è invece più specifica solo se un parametro è molto distante dal range corretto:

- Velocità troppo elevata: aumentando la velocità si mette il filo in tensione producendo un temporaneo allungamento longitudinale e restringimento del diametro; il silicone tuttavia è un materiale viscoelastico e quindi subisce l'effetto del creep anche a temperatura ambiente quindi nel tempo si nota una distorsione del pezzo a causa della tensione residua; in particolare i fili si incurvano con la “pancia” verso il centro del piano e le “ali” verso i bordi. Si ha inoltre un altro problema: infatti più il processo è veloce e meno tempo incorre fra la stesura di un layer e quello successivo; se tale tempo è eccessivamente ridotto il solvente non ha il tempo di evaporare in quantità sufficiente e la struttura, ancora fluida, collassa per l'eccessivo peso. In casi di velocità estremamente elevate si ha che il filo non riesce a depositarsi nel punto desiderato e viene invece sparso in maniera casuale oppure si può arrivare anche a rottura del filo.
- Velocità troppo bassa: se si esegue il processo lentamente si va ad allungare i tempi, e dunque i costi per la costruzione del pezzo. Inoltre, in maniera opposta a quanto illustrato nel punto precedente, si rischia che l'intervallo di tempo fra la deposizione di uno strato e di quello successivo sia troppo elevato causando un'eccessiva perdita di solvente; in tale caso il pezzo prodotto è da scartare perché i piani non sono legati fra loro ma semplicemente appoggiati. Per costruzione geometria dei pezzi si ha che sui bordi esterni è presente meno materiale che però non viene supportato e tendono quindi a collassare se la velocità non è sufficientemente alta da porli in tensione; dato che tali bordi vengono poi rimossi e non è un problema per il pezzo finale; è invece una complicazione perché se una parte del pezzo collassa non si può depositare bene il filo portando allo sporcamento della punta che avrà dunque problemi a depositare bene anche nelle altre zone.
- Pressione troppo elevata: se si impone troppa pressione sul pistone, e quindi sul materiale, si ha una cattiva deposizione ed il filo, al posto di presentarsi dritto, mostra un pattern serpeggiante e irregolare. Si ha inoltre un'accentuazione delle

disomogeneità sia per quanto riguarda la posizione del filo che per quanto concerne il suo spessore.

- Pressione troppo bassa: in questo caso si ha più facilmente intasamento della punta che porta ad una formatura incompleta del pezzo. È stato necessario rialzare la pressione, anche di pochissimo, subito dopo averla abbassata perché in caso contrario la pompa pneumatica diminuiva ulteriormente la pressione fino all'intervento dell'operatore o fino a non fornire sufficiente forza per estrarre l'inchiostro.

2.2.2 Processo di stampa

Per eseguire la stampa si procede con la seguente scaletta:

- Rimuovere il tappo più grande dalla siringa, nella quale siano già presenti inchiostro e pistone, e sostituirlo con l'aggancio della pompa pneumatica, che andrà poi a fornire la forza motrice per l'estrusione.
- Inserire la siringa nell'apposito incastro della stampante, modello "DeltaWasp20 40 Power Wasp evo".
- Accendere la macchina e imporre "auto home"; tale termine indica che la siringa viene posizionata nel punto $(x;y;z)=(0;0;0)$ ed è necessario per preparare la stampa per la successiva impostazione degli assi.
- Si posiziona il substrato sul piano di lavoro. Nel nostro caso, come verrà meglio illustrato in seguito, si utilizza del cartoncino; visto che è molto leggero si evita che scorra a causa del movimento della macchina tenendolo fermo con due pesi, posti in posizioni opposte in modo da evitare l'inarcamento del foglio.
- Se non si è esperti si inserisce un nozzle usato o rovinato e si modifica la posizione relativa della siringa tramite l'impostazione "muovi asse". Per avere una buona posizione si muove l'asse z esclusivamente con passo di 0,1 mm; la posizione corretta si ottiene posizionando tra la punta ed il substrato un foglio molto

sottile, come ad esempio quello che si trova attaccato al parafilm, si fa poi scendere la punta fino a che non si riesce più a muovere agevolmente il foglietto e si alza di 0,1 mm. Fatto questo si fissa la posizione utilizzando l'opzione "imposta origine". In questo modo anche muovendo nuovamente gli assi la stampa partirà comunque dalla posizione fissata. A questo punto si può alzare la siringa e sostituire la punta di prova con quella che verrà utilizzata per la stampa.

- Il file, con estensione ".gcode" viene selezionato dalla scheda SD inserita nella macchina oppure utilizzando il programma "Pronterface" dopo aver collegato la stampante ad un computer tramite cavo. Nel prossimo paragrafo si presenterà una breve spiegazione dei file utilizzati dalla macchina, la loro creazione e la loro modifica.
- Mentre inizia la stampa si apre la pressione regolandola in modo tale da far uscire il filo e si esegue la stampa, modificando eventualmente i parametri durante il processo. Per semplificare questo step si sono utilizzati dei file in cui è stato incluso un primo tratto di percorso, successivamente rimuovibile, che fornisca il tempo necessario ad aprire la valvola della pompa.
- Una volta che il file è giunto al 100% si chiude la pressione, si rimuove il cartoncino e si fa ripartire il processo. Si evidenzia che è sufficiente posizionare un nuovo cartoncino, selezionare il file voluto e riaprire la pressione. Fino allo spegnimento della macchina i dati di velocità relativa e di posizione dell'origine restano infatti memorizzati.

Si evidenzia che installando il programma "Pronterface" e collegando il computer alla stampante, tramite cavo, è possibile, dopo l'installazione dei driver (che viene eseguita in automatico), controllare la macchina col PC e stampare pezzi presenti nel computer senza doverli prima inserire nella scheda SD. Tale metodo è consigliato perché permette un controllo più efficiente di quello ottenibile agendo direttamente sulla stampante.

2.2.3 Gcode

Come accennato in precedenza i file utilizzati dalla stampante utilizzata hanno estensione “.gcode”. Nonostante sia possibile scrivere direttamente il codice su un foglio del programma “blocco note” è spesso più efficiente passare da un disegno tridimensionale ed ottenere in seguito il codice tramite altri programmi. Tale linguaggio nacque circa a metà dello scorso secolo e veniva impresso su schede perforate; il vantaggio che mantiene ancora oggi è la sua capacità di istruire macchine utensili con lunghe sequenze di comandi, precise e ripetibili, decifrabili anche da piccole unità di elaborazione.

Nel nostro lavoro si sono utilizzati prevalentemente file preparati da terzi, tuttavia sono stati prodotti anche dei codici originali tramite la seguente procedura:

- Creazione del disegno tridimensionale utilizzando i programmi di cui sono dotati i computer presenti al polo chimico, in particolare “Rhinocheros 5”.
- Il file viene poi aperto con il programma “Slic3r” dove si impone la tipologia di riempimento, la dimensione del filo estruso e gli altri parametri.
- Si esegue poi il comando slice, sempre tramite lo stesso programma, che trasforma il disegno in un file gcode.
- Si apre il file così ottenuto con il blocco note; è infatti necessario modificarlo per eliminare il preriscaldamento del materiale e la variabilità della velocità. Nella pratica si eliminano i codici che iniziano con la lettera “M”, fatta esclusione, se si vuole utilizzare una ventola per favorire l’evaporazione del solvente, per il codice “M106”; per imporre una velocità costante si va invece ai codici che contengono la lettera “F” e si va a modificare il valore che lo segue imponendo per ognuno di essi il medesimo valore (nel nostro caso si è usato sempre 800); il valore inserito non è comunque fondamentale perché, come riportato anche in precedenza, si può modificare la percentuale relativa al suo valore durante la stampa. Si evidenzia anche che per geometrie diverse bisogna utilizzare

dei valori variabili di velocità all'interno del file ma i dettagli non verranno descritti in quanto esulano dal lavoro descritto in questa tesi, così come l'eventuale necessità di pre-riscaldare il materiale.

- Il file può ora essere inserito nella scheda SD ed è pronto per essere stampato; per sicurezza la prima volta viene utilizzato senza siringa per verificare che il percorso sia corretto e che non vi siano variazioni di velocità. Fatto questo il file può essere utilizzato.

2.2.4 Substrato

Una delle maggiori difficoltà affrontate durante il processo di stampa è risultata essere la ricerca di un adeguato substrato. Inizialmente sono stati utilizzati substrati di teflon che hanno mostrato un'interazione con gli scaffolds praticamente nulla, facilitando dunque la successiva separazione. Si è andati a verificare soluzioni alternative sia perché il substrato non si presentava diritto sia perché nel laboratorio ne avevamo una quantità molto limitata e non era quindi possibile stampare una volta riempita tutta la superficie fino all'essiccazione ed alla successiva rimozione.

- Il primo metodo si rifà a agli articoli letti prima dell'inizio del lavoro che suggerivano la stampa in un bagno di olio. Tale metodo è stato utilizzato per tentare di produrre solamente pochi pezzi perché, nonostante sfavorisse il collasso grazie alla spinta di Archimede, impediva in maniera evidente una buona adesione fra i diversi layer.
- La seconda alternativa, che invece si prestava bene alle richieste, a cui si è pensato è stato del nastro biadesivo spesso, il cui maggiore vantaggio era lo spazio di stampa virtualmente infinito ed un ottimo grado di planarità; si sono utilizzati infatti substrati di vetro, presenti in abbondanza, per posizionare il nastro biadesivo e poi il tutto a sua volta veniva utilizzato come substrato per la stampa; una volta che il campione si era seccato a sufficienza, il che richiedeva circa un giorno, il distacco si presentava molto semplice e non richiedeva che pochissima

forza, andando così a diminuire il rischio della rottura dei campioni. Il difetto che ha portato all'abbandono di tale metodo è stato il costo relativamente elevato di quel particolare tipo di nastro e la sua scarsa reperibilità.

- Si è quindi passati, attraverso alcuni tentativi, a selezionare come nuovo substrato del nastro adesivo colorato semitrasparente, che sembrava presentare i vantaggi del biadesivo ad un costo più contenuto. Si è però visto che presentava una grossa limitazione rispetto al predecessore: essendo molto più sottile era più difficile posizionarlo in modo da non formare bolle d'aria, andando così ad ottenere un substrato "rugoso". Si è tentato di trovare tecniche migliori per stenderlo e di utilizzare solo le sezioni lisce ma senza i risultati sperati; il metodo di posizionamento migliore consiste nell'attaccare la parte iniziale del nastro ed allungarlo mantenendolo in tensione mentre con un rullo si andava a stenderlo progressivamente sulla lastra di vetro. Il processo si è rivelato nel complesso abbastanza efficace ma è stato scartato perché il risultato era molto soggetto al caso ed impediva quindi di ottenere risultati costanti.
- L'ultimo metodo ha mostrato i risultati migliori diventando la soluzione standard adottata per il resto del lavoro. Si è cercato un substrato facilmente reperibile, economico, piano, maneggevole e tale per cui il distacco dei campioni fosse sufficientemente agevole da non indurre rotture. Il materiale migliore si è rivelato del semplice cartoncino liscio e colorato, il quale fornisce anche un buon contrasto (scegliendo per colore il complementare di quello del colorante utilizzato) e favorendo quindi l'analisi visiva durante il processo di stampa. L'unica difficoltà, comunque minima, consiste nel far aderire bene il cartoncino al suo substrato in modo che non scivoli durante la stampa a causa del movimento del piano di lavoro e, contemporaneamente, facendo attenzione a non piegarlo. Anche in questo caso si è ottenuta un'area virtualmente infinita: è infatti sufficiente rimuovere il campione insieme al substrato e posizionarne uno nuovo; questa operazione richiede pochi secondi e diviene possibile utilizzare nuovamente l'in-

tero piano della macchina. Il distacco, una volta che il campione si secca, è agevole in quanto è sufficiente tenere fermo un capo del cartoncino e mettere l'altro in flessione, piegandolo progressivamente; in alcuni casi il campione ha opposto più resistenza alla separazione ma è comunque sufficiente fare leva, al massimo aiutandosi con una lametta (nel nostro caso si è utilizzata una lama da bisturi ma è sufficiente anche un comune taglierino). Nei rari casi in cui una parte del substrato è rimasta attaccata si è immerso il campione in acqua per un paio di ore, per ammorbidire la parte indesiderata, rimuovendola poi sfregandola con un panno umido, prestando attenzione perché è necessario utilizzare pochissima forza per evitare la rottura dei fili.

2.2.5 Problemi e soluzioni

Il processo di DIW, Direct Ink Writing, come già illustrato in precedenza, è molto simile a quello dell'estrusione di un inchiostro attraverso un nozzle che viene depositato in maniera continua nella zona desiderata grazie al movimento lungo i tre assi della macchina, rimarcando però che si differenzia dall'estrusione perché si spinge non un polimero bensì una miscela e, nel nostro caso, non si utilizza una vite per trasportare il materiale bensì un pistone che si muove grazie alla pressione imposta da una pompa. Si ha quindi che oltre ai difetti derivanti dall'inchiostro stesso, dalle condizioni ambientali e di processo si hanno anche quelli derivanti dal processo di estrusione, in particolare il die swelling:

- Die swelling: è un difetto tipico dell'estrusione dei polimeri termoplastici e corrisponde ad un rigonfiamento del polimero all'uscita del die, che nel nostro caso è costituito dal nozzle; a causa delle caratteristiche viscoelastiche del polimero il filo in uscita presenta una sezione con superficie maggiore di quella nominale e, potenzialmente, con una forma diversa da quella prevista in progettazione. Nei normali processi di estrusione, dove si mantengono tutti i parametri costanti, si contrasta tale problema utilizzando un'uscita più piccola; la nostra situazione

però non lo consente in quanto, a causa della sua natura di lavoro di ricerca, non garantisce la costanza degli altri parametri. A questo si aggiunge che i nozzle utilizzati sono standard e, in quanto tali, non è possibile utilizzarne di più piccoli per avere una soluzione analoga a quella appena spiegata per l'estrusione classica. Si evidenzia che tale difetto è di analisi molto complessa perché va a sovrapporsi ad altri effetti non altrettanto presenti nel metodo tradizionale; tra questi spiccano la tensione imposta sul filo per il movimento della stampante che tende a provocare un allungamento nella direzione di tiro e un restringimento della sezione, la successiva diminuzione di diametro del filamento causata prima dall'evaporazione del solvente e poi dalla perdita di materiale durante il trattamento di pirolisi e l'impossibilità di analizzare il campione durante queste diverse fasi, rendendo quindi impossibile associare a ciascuno step del processo uno specifico contributo quantitativo.

- **Zone morte:** le zone morte sono un altro problema tipico dell'estrusione; alla forza di estrusione ideale si devono infatti aggiungere quelle necessarie a superare l'attrito e le forze ridondanti. Nel nostro caso in particolare questo è un problema non trascurabile in quanto i nozzle sono stati puliti e riutilizzati più volte. All'interno delle punte sono quindi andati a formarsi dei graffi che hanno aumentato il lavoro richiesto e, soprattutto, hanno variato la direzione del flusso dell'inchiostro. Questo a sua volta ha sfavorito la fuoriuscita omogenea della pasta in maniera sinergica con le bolle d'aria, il die swelling e gli eventuali aggregati.
- **Reologia:** si è parlato in precedenza della viscosità della miscela per quanto concerne la sua preparazione e il successivo trasferimento nella siringa; ora verrà ripreso e guardato relativamente alla stampa. Aumentando la fluidità si ottiene un'uscita dalla punta più omogenea e, diminuendola probabilità che si formino aggregati, si riduce il rischio di intasamento della punta ma di contro si diminuisce la concentrazione di silicone al suo interno e si rischia il collasso della struttura che a sua volta induce una deposizione disomogenea del filo sugli strati

successivi. Si è dovuto quindi trovare viscosità intermedie che andassero a minimizzare il più possibile tutti i difetti contemporaneamente; tale compito si è rivelato piuttosto lungo a causa dei tempi richiesti dal macinatore che rendeva possibile produrre un massimo di due inchiostri al giorno.

- Reticolante: la difficoltà maggiore riscontrata durante il processo di stampa dipende dalla velocità elevata con cui agisce il reticolante: durante la produzione di ciascun pezzo si nota un aumento di viscosità e, con esso, la necessità di modificare i parametri di processo; questa problematica non solo impedisce di identificare dei valori ottimali di velocità e pressione ma crea anche delle zone di discontinuità dove le condizioni di stampa vengono modificate. Per risolvere tale problema si può pensare di modificare il tipo di catalizzatore usandone uno più lento oppure che abbia temperatura di iniziazione superiore a quella ambientale. Si è tentato di sostituire il reticolante GF91 con il Zirconium (IV) acetylacetonate che mostrava tempi di reticolazione più lunghi ma è stato in seguito abbandonato perché nel successivo processo di ceramizzazione dava risultati più scarsi del precedente. Si è notato anche che aumentando il contenuto di reticolante lo scaffold polimerico, dopo l'essiccazione, mostrava una maggiore resistenza meccanica che ne consentiva una manipolazione più agevole; tuttavia i campioni rimangono fragili ed è quindi difficile effettuare una misurazione dimensionale col calibro senza causare parziale rottura del pezzo.
- Sensibilità alle condizioni dell'ambiente: un altro fattore che ha complicato in maniera evidente il lavoro è l'elevata tendenza dell'inchiostro a mostrare un comportamento diverso al variare delle condizioni ambientali. Si è notato infatti che l'inchiostro ha mostrato comportamenti diversi tra febbraio e luglio mantenendo costanti le condizioni di produzione. Tale fatto è risultato evidente grazie al lungo periodo di pausa nel lavoro in laboratorio ma era già stato precedentemente intuito per la maggiore tendenza a seccarsi che l'inchiostro

aveva mostrato nelle giornate più secche. Questa considerazione fa quindi presumere che le composizioni degli inchiostri ottimizzati diano risultati diversi se utilizzate in ambienti diversi.

- Porosità: la presenza di bolle d'aria all'interno della siringa implica la formazione di discontinuità nel filo. Nei casi meno severi si hanno bolle piccole all'interno del filo estruso che causano la presenza di porosità negli scaffold; se invece sono piccole ma arrivano sul bordo del nozzle la direzione della forza di estrusione viene modificata e il filo, oltre ad avere diametro inferiore, viene quindi depositato in un punto diverso da quello previsto da disegno, questo problema diviene trascurabile se la distanza fra la punta ed il layer precedente sono sufficientemente vicini (cioè se l'origine degli assi è stata impostata correttamente e se non si ha collasso dell'inchiostro); se le bolle sono grandi invece si può avere sia interruzione del filo con formazione di discontinuità nel reticolo in costruzione che intasamento della punta con interruzione del processo di stampa. La quantità di bolle può essere diminuito grazie al programma di defoaming del miscelatore o ad agitazione manuale oltre a porre attenzione nel trasferimento nella siringa. Per eliminare tale problema è però necessario modificare il processo di trasferimento in siringa, ad esempio si potrebbe aspirare l'inchiostro direttamente dal contenitore in maniera analoga a quanto avviene con le siringhe mediche.

2.2.6 Geometria

I campioni che si sono stampati sono generalmente caratterizzati da una geometria molto semplice, caratterizzata da un intreccio basato piani composti da fili paralleli fra loro; tali piani sono a loro volta ortogonali fra loro, ottenendo quindi un'alternanza 0-90° ripetuta cinque volte. Le zone più critiche durante la stampa sono le curve e le parti ad esse vicine e, in maniera più severa, i vertici dove termina un piano ed inizia il

successivo, dove la direzione della macchina diventa ortogonale alla precedente; per ridurre i problemi relativi a tali fasce si sono trovate diverse soluzioni:

- Si è tentato utilizzando una tipologia di file, che è stato chiamato “file a matrice”, che va a produrre in contemporanea più scaffold legati debolmente fra loro in modo da favorire la successiva separazione; tale espediente è stato rapidamente sostituito perché nonostante il miglioramento nell’allineamento dei fili si sono trovati due principali ostacoli, cioè che i diversi piani erano anch’essi legati debolmente perché incorreva un maggior tempo fra la stesura dei piani, portando ad una parziale evaporazione del solvente ed ad una conseguente diminuzione dell’adesione; inoltre se si incorre in qualche problema durante la stampa si devono scartare tutti i campioni, andando quindi a sprecare molto più materiale e tempo. Tale metodo potrà però essere ripreso visto il miglioramento nell’omogeneità del filo, se si otterranno inchiostri (anche con una base diversa dal silicone) che non diano problemi durante la stampa e con quantità e volatilità del solvente calibrate per tale metodo.
- Il secondo metodo si è rivelato meno efficace ma senza le controindicazioni del precedente; al disegno più classico si aggiungono delle appendici, successivamente rimuovibili, ai quattro vertici dello scaffold facendo così in modo che il passaggio da un piano all’altro sia meno brusco, provocando così meno difetti.
- Un miglioramento del metodo precedente, che è stato poi adattato in tutto il lavoro, è la produzione di una geometria che, oltre ad includere le appendici di cui si è appena parlato, prevede di depositare meno layer di materiale nelle zone di curvatura rendendo possibile la successiva rimozione, eliminando dal campione le curvature. Questo metodo permette quindi di ridurre le criticità indotte dalla geometria del pezzo migliorandone la qualità complessiva. Per questa tipologia si riporta a seguire la visualizzazione della traiettoria generata dal gcode.

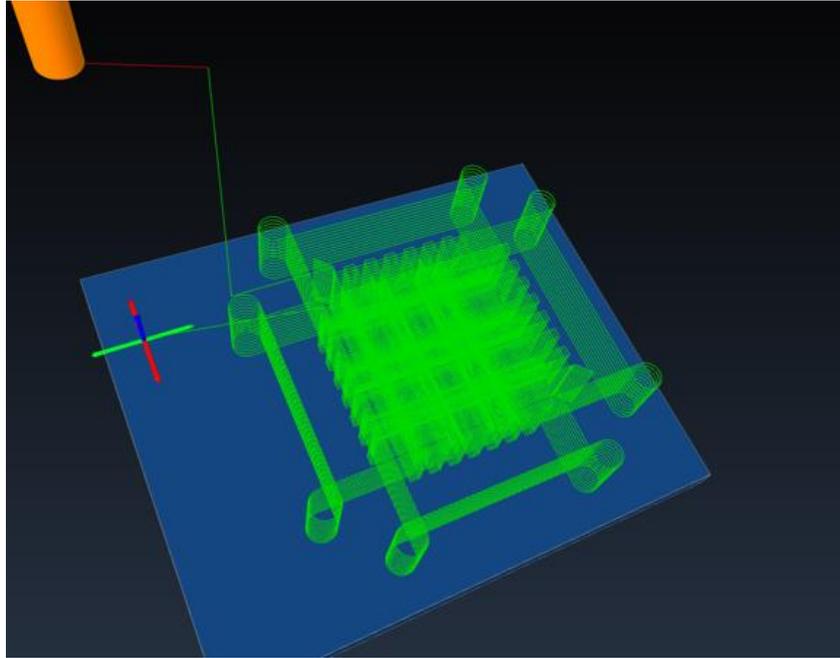


Figura 17: percorso macchina per la stampa dello scaffold con supporti.

Dato che gli scaffold sono vagamente ricollegabili a compositi a fibre lunghe in matrice di aria si è pensato anche, per ridurre i problemi causati da eventuali shock termici e per incrementare la resistenza meccanica, di ricorrere alla medesima soluzione dei compositi; ovvero utilizzare una disposizione $[0/45/90]_s$. Questa particolare geometria è stata utilizzata solo poche volte e unicamente per verificare la possibilità di produrre scaffold con tale forma, ma senza effettuare ulteriori prove in quanto non erano di interesse per il lavoro svolto.

È importante evidenziare che differenti geometrie impongono l'utilizzo di un diverso accoppiamento dei parametri di velocità di macchina e pressione di estrusione.

2.3 CERAMIZZAZIONE

Il processo di ceramizzazione avviene in forno e, per evitare la combustione del materiale, in atmosfera inerte di azoto. Per questo dopo aver inserito i campioni il forno, posizionati su di un mattoncino refrattario, va chiuso attraverso viti e bulloni con un

coperchio dotato di guarnizioni; attraverso l'apertura di cui è fornito si installa un manometro, a sua volta collegato con una pompa da vuoto. Dopo aver prodotto il vuoto si attende qualche secondo per verificare che il sigillo mantenga la depressione e che quindi si sia svolto correttamente il processo di chiusura, dopodiché si fa entrare azoto fino a tornare a pressione ambiente; il processo di depressurizzazione e ripressurizzazione con azoto viene ripetuto almeno altre due volte per essere sicuri di rimuovere la maggior parte dell'ossigeno, lasciandone una quantità trascurabile. Si apre poi la valvola posta all'altra estremità del macchinario per far entrare ed uscire azoto in modalità continua. Una volta fatto si regola l'imput di azoto; per questa operazione si ricorre ad un'analisi qualitativa osservando una bottiglia parzialmente riempita di liquido, generalmente acqua, collegata all'output di azoto: si verifica visivamente che si abbia formazione di bolle di gas all'interno del liquido e in base alla loro velocità di fuoriuscita si aumenta o riduce la pressione iniziale di azoto in entrata, rispettivamente se le bolle si vanno a generare lentamente o velocemente. Si può quindi impostare la scala termica, in particolare si imposta la velocità di riscaldamento (V_{risc}), la temperatura a cui effettuare il mantenimento (T_{mant}) e il tempo dello stesso (t_{mant}). A seguito si riporta una tabella con i vari dati sopracitati ed il tempo totale richiesto per il processo (ove però non è considerato il tempo necessario per il raffreddamento). Si evidenzia che il forno consente anche un riscaldamento multistep che permette di ridurre lo stress termico imposto sui campioni.

Visti i tempi elevati si è cercato, quando possibile, di inserire i campioni di pomeriggio o sera in modo da rimuoverli il giorno successivo evitando sprechi. Per la stessa ragione si è evitato di accendere il forno il venerdì, che altrimenti avrebbe funzionato per l'intero week-end.

T_{room}	V_{risc}	$T_{mant,1}$	$t_{mant,1}$	$T_{mant,2}$	$t_{mant,2}$	ΔT_{tot}	t_{risc}	t_{tot}	t_{tot}
[°C]	[°C/min]	[°C]	[min]	[°C]	[min]	[°C]	[min]	[min]	[h]
20	1	200	60	1000	60	980	980	1100	18,3

Tabella 9: dati imposti al forno per eseguire la ceramizzazione.

Si noti che in caso la quantità di bolle nel contenitore diminuisca nel tempo, o addirittura si arrivi all'assenza delle stesse, durante il processo è necessario verificare il tubo che porta dal forno alla bottiglia di verifica poiché il problema è probabilmente causato dalla presenza di sporcizia che ostacola il flusso di gas, andando a determinare perdite di carico tali per cui la pressione non è più sufficiente a formare le bolle. Prima però si va a verificare che il serbatoio non sia vuoto; questa seconda possibilità è meno frequente ma di rapida conferma ed è quindi suggerito come primo controllo.

Prima di eseguire la ceramizzazione è necessario attendere la completa evaporazione del solvente; in caso contrario in forno avverrebbe un'evaporazione forzata e, a causa della sua elevata rapidità, provocherebbe un considerevole aumento delle distorsioni con conseguente perdita della qualità superficiale e, nei casi più severi, si può arrivare a cambiamenti evidenti nella geometria e a rottura di alcuni fili. Il tempo stimato di attesa è di circa tre giorni.

2.4 ANALISI

Le analisi sono state condotte solo verso la fine del lavoro perché la quasi totalità del tempo disponibile è stato impiegato dalle prove di stampa, dall'ottimizzazione degli inchiostri dal punto di vista reologico e dall'elaborazione e messa in atto degli espedienti illustrati fino ad ora, lasciando disponibile solo l'ultimo periodo per l'effettuazione delle analisi. Come anticipato nel capitolo introduttivo in questa sezione si mostrano i dati ottenuti come output dai macchinari e quelli calcolati attraverso le formule descritte in precedenza mentre nel capitolo successivo si illustreranno solo i dati necessari per eseguire la formulazione delle varie ipotesi e conclusioni. Nei casi in cui si abbiano due paragrafi identici (come ad esempio per SEM e stereomicroscopio) si evita la ripetizione riportando i dati solo nel capitolo dei risultati sperimentali.

2.4.1 Dimensioni e massa

La prima analisi che si è effettuata consiste nella misura delle tre dimensioni dei campioni e nella rilevazione del loro peso, effettuate rispettivamente tramite calibro digitale e bilancia. Oltre che per ottenere alcuni dei dati necessari a convertire le tabelle ottenute dalle prove meccaniche ed elaborare le informazioni ottenute dal picnometro, tali misure hanno permesso di verificare, per alcuni campioni, la perdita di massa e di peso dovuto al processo di ceramizzazione. Si evidenzia che si è evitato di misurare i campioni stampati con la punta da 250 μ m per la loro fragilità (di fatto si è tentato ma dopo la rottura dei primi 3-4 campioni si è deciso di smettere).

A seguito si riportano i valori medi delle perdite di massa e volume percentuali che si sono calcolati per i campioni, differenziandoli per la presenza e assenza di grafite.

	ΔV	Δm
	[%]	[%]
MK	43,71	23,41
MK+C	44,70	17,77

Tabella 10: perdite di volume e massa causate dalle reazioni di pirolisi

Come si nota nella tabella i valori ottenuti per i due diversi materiali sono simili fra loro; la maggior perdita di massa da parte dei campioni esenti da grafite viene imputata alla maggiore “freschezza”, cioè alla maggiore quantità di isopropanolo residuo all’interno del campione quando si è effettuata la misura dello scaffold polimerico. Effettivamente si sono prevalentemente stampati, per gusto personale, alla mattina i campioni contenenti grafite e nel pomeriggio gli altri.

Gli altri dati ottenuti dalle misure, e quelli da essi ricavati tramite formule, verranno riportati solamente nei successivi paragrafi, per evitare ripetizioni superflue, dove verranno utilizzati per effettuare i calcoli richiesti dalle altre analisi.

2.4.2 Prove Meccaniche

Nel capitolo delle prove meccaniche verranno presentati solamente tre gruppi di campioni: quelli con geometria 400-400 con e senza grafite e i 250-500 con grafite. Si è presa questa decisione perché con la prima geometria si vuole fare un confronto fra i due diversi inchiostri; l'ultima invece perché, come si illustrerà nell'ultimo paragrafo, i risultati migliori in termini di conducibilità elettrica sono stati ottenuti con la composizione per le punte da 250 μ m contenenti grafite.

2.4.3 TGA

L'analisi termo-gravimetrica in uscita ci ha fornito un file di testo per ciascun campione (uno contenente grafite e l'altro senza) contenete una tabella di dati; quelli che sono stati poi utilizzati sono:

- T_s [$^{\circ}$ C]=Temperatura del campione.
- Weight [%]=Massa percentuale del campione.
- t [s]=tempo.

Si sono convertiti i file di testo in due tabelle excel e si è ricorsi alla formula sotto riportata per calcolare la velocità termica (V_T), per poi verificare che il suo valore medio corrispondesse al valore imposto alla macchina. Il risultato ottenuto è di 4,95 $^{\circ}$ C/min, quindi compatibile con quello imposto in input al macchinario.

$$V_{Ti} [^{\circ}\text{C}/\text{min}] = \frac{T_{(i+1)} - T_i}{t_{(i+1)} - t_i} \cdot 60 \quad [6]$$

2.4.4 Prove elettriche

Nei test elettrici si sono analizzati cinque diversi campioni, denominati "400", "2MK", "2MK+C", "3MK", "3MK+C". Il primo provino è stato prodotto senza aggiungere

grafite e con geometria 200-400 con un inchiostro; questo però è stato poi eliminato per gli scarsi risultati ottenuti durante la stampa (in effetti non si ha avuto tempo sufficiente per produrre un inchiostro che permettesse una stampa agevole per punte da 200 μ m), di cui si riporta comunque, per completezza, la composizione nella tabella a fine paragrafo. Gli altri campioni hanno geometria 400-800 e 250-500, rispettivamente per la “serie 2” (“2MK” e “2MK+C”) e per la “serie 3” (“3MK” e “3MK+C”). si specifica che la “serie 1” aveva geometria 400-400 ma non è stata analizzata perché i campioni erano difettati.

	peso	wt	D	vol	V
	[g]	[%]	g/cm ³	[ml]	[%]
IPA	2,751	18,9534	0,786	3,5	27,06455
MK	10,71	73,78803	1,2	8,925	69,0146
fumo di silice	1	6,889638	2,2	0,454545	3,514877
GF91	0,05355	0,36894	1,02	0,0525	0,405968
TOT	14,51455	100	X	12,93205	100

Tabella 11: composizione inchiostro "400".

3 RISULTATI SPERIMENTALI

Si riportano ora i dati utili per le analisi delle varie caratteristiche dei pezzi prodotti e la relativa discussione dei risultati.

3.1 Microscopia ottica

La microscopia ottica effettuata si è rivelata più efficace per i campioni senza grafite, in particolare dopo che si è eliminato il colorante; infatti nonostante il materiale abbia un'elevata riflettanza una parte della luce riesce a trapassare il primo layer e si riesce quindi a notare la presenza o l'assenza di porosità o aggregati. Per i campioni contenenti grafite e per quelli ceramizzati è invece possibile solamente vedere solo l'esterno ed è quindi possibile effettuare un'analisi solamente sull'omogeneità dei filamenti e si possono misurare le dimensioni dei fili in modo da calcolare il ritiro causato dalla ceramizzazione. A seguito vengono riportate le immagini ottenute per i campioni prima e dopo il trattamento termico, raggruppate per dimensioni, geometria utilizzata e presenza o assenza di carbonio, e si descriveranno le considerazioni fatte.

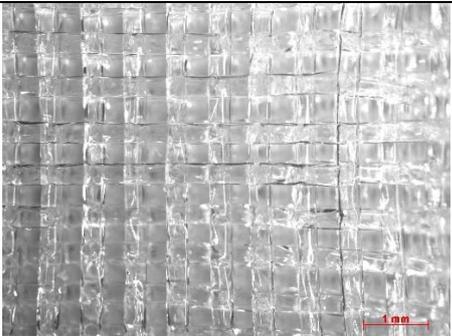
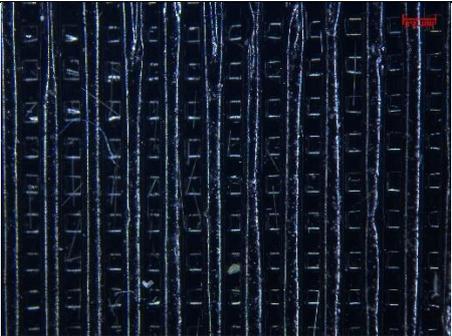
		prima	dopo
250-500	1X		

Figura 18: foto dei campioni "MK; 250-500" prima e dopo la ceramizzazione con ingrandimento 1X.

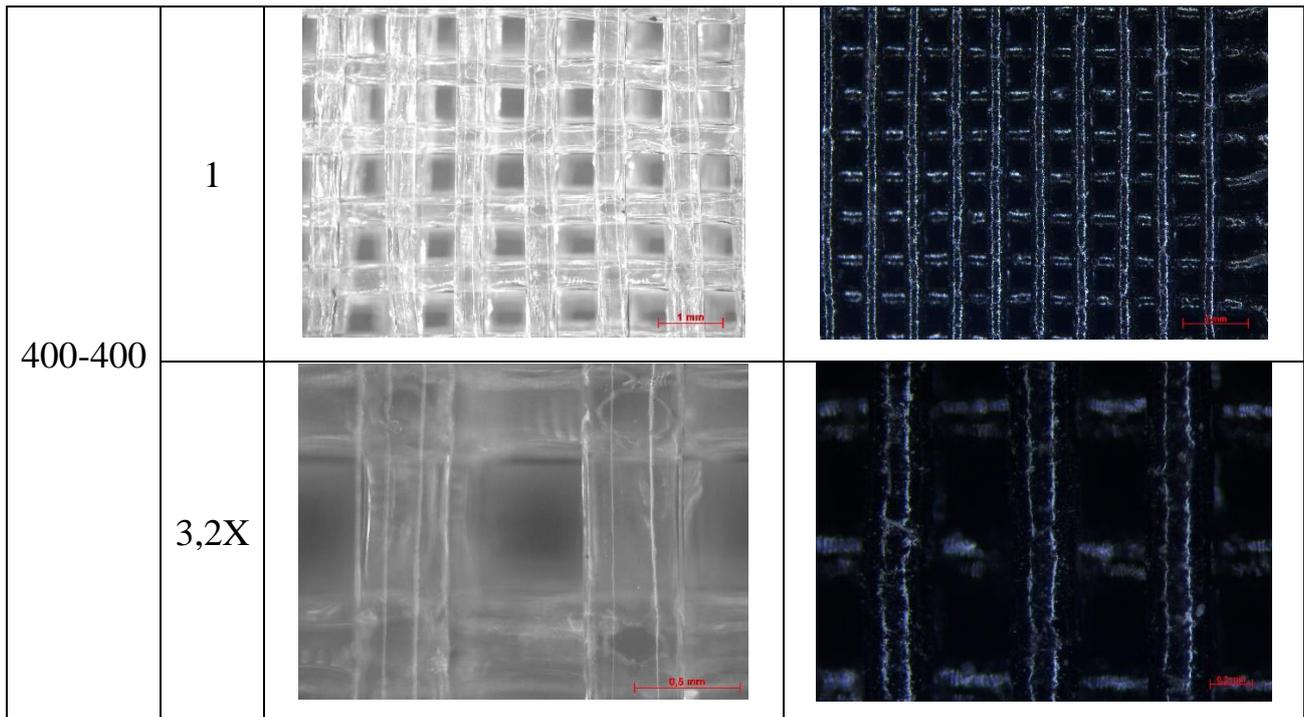


Figura 19: foto dei campioni "MK; 400-400"prima e dopo la ceramizzazione con ingrandimento 1X e 3,2X.

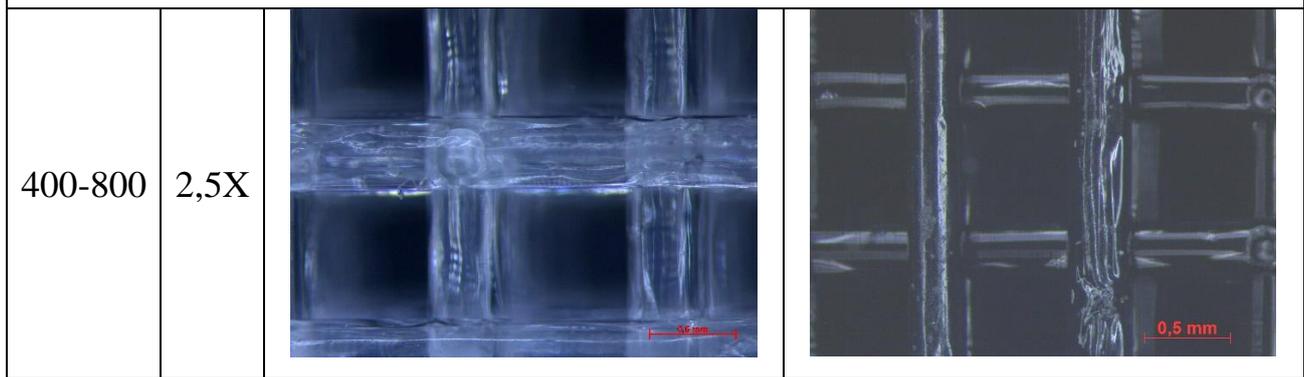


Figura 20: foto dei campioni "MK; 400-800"prima e dopo la ceramizzazione con ingrandimento 2,5X

Tabella 12: tabella contenente le foto dei campioni senza l'aggiunzione di carbonio.

Le immagini contenute in questa prima tabella mostrano che l'inchiostro è stato ottimizzato a sufficienza per costruire i reticoli voluti; tuttavia mostra la persistenza di alcuni problemi:

Nella prima foto si nota che l'inchiostro, a causa della sua natura viscoelastica, porta i fili a flettersi verso il centro del pezzo; nella foto "prima;400-400;3,2X" si nota una considerevole persistenza di porosità e in tutte le immagini della seconda colonna si nota che la ceramizzazione comporta una forte perdita della finitura superficiale e geometrica che come viene evidenziato nella foto "prima;400-800;2,5X", neanche prima del trattamento termico è comparabile a quella ottenibile con le tecniche tradizionali.

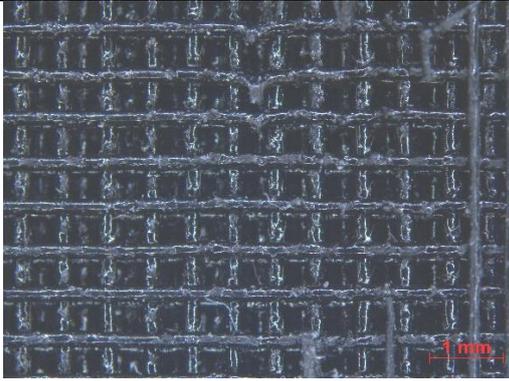
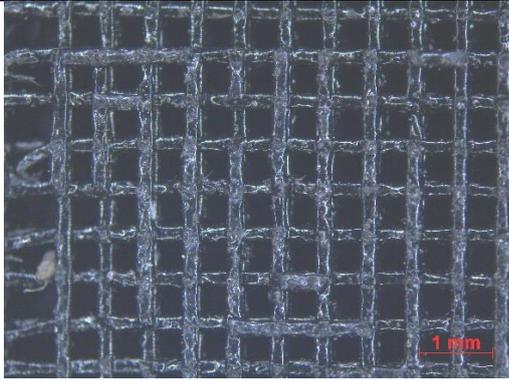
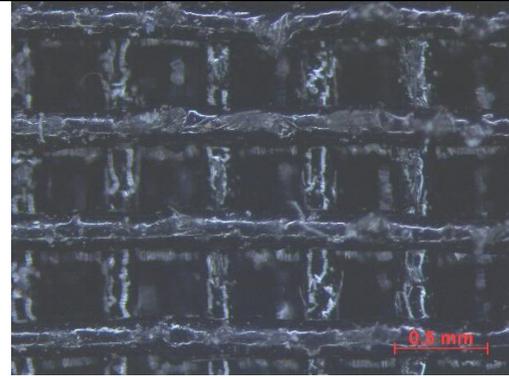
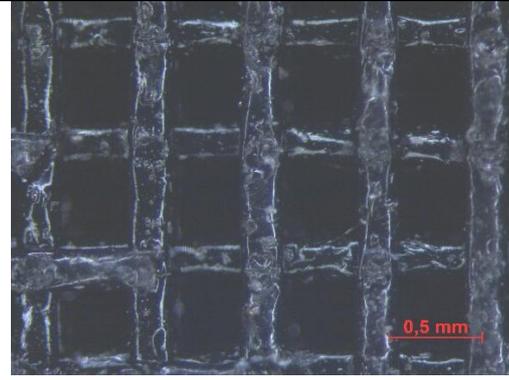
		Prima	Dopo
250-500	1X		
	2,5X		

Figura 21: foto dei campioni "MK+C; 250-500"prima e dopo la ceramizzazione con ingrandimento 1X e 2,5X

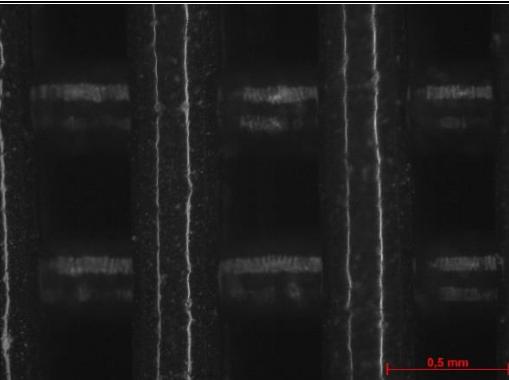
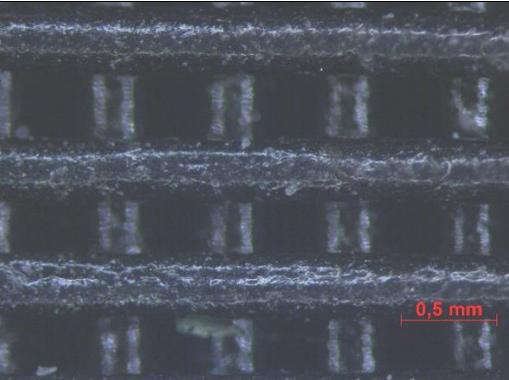
400-400	3,2X		
---------	------	---	--

Figura 22: foto dei campioni "MK+C; 400-400"prima e dopo la ceramizzazione con ingrandimento 3,2X

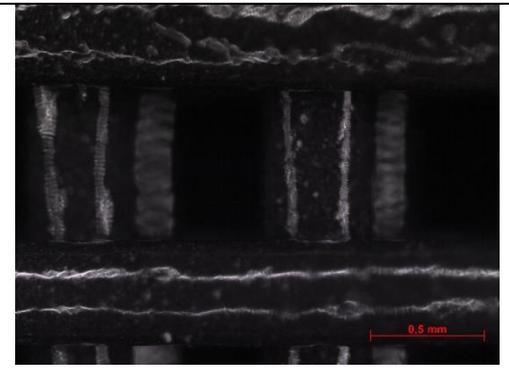
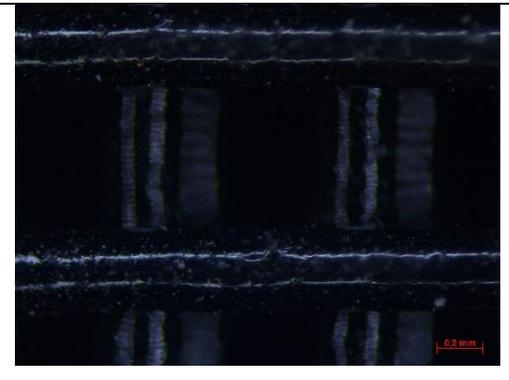
400-800	3,2X		
---------	------	---	--

Figura 23: foto dei campioni "MK+C; 400-800"prima e dopo la ceramizzazione con ingrandimento 3,2X

Tabella 13: tabella contenente le foto dei campioni con addizione di carbonio.

In questo secondo gruppo di immagini si riprende quanto detto per la tabella precedente. Si aggiunge tuttavia che dalle foto risulta evidente che i risultati migliori si sono ottenuti stampando con la punta da 400 μ m mentre con la punta da 250mm non si è riusciti ad ottimizzare a sufficienza l’inchostro.

3.2 Scanning Electron Microscopy

L’analisi con il microscopio a scansione (SEM) si divide in due sezioni: nella prima si riportano i grafici e le tabelle che riportano la composizione rilevata dal macchinario; la seconda parte si basa su foto analoghe a quelle mostrate ma con ingrandimenti superiori (di due ordini di grandezza) con l’analisi qualitativa di microcricche e della microstruttura ottenuta.

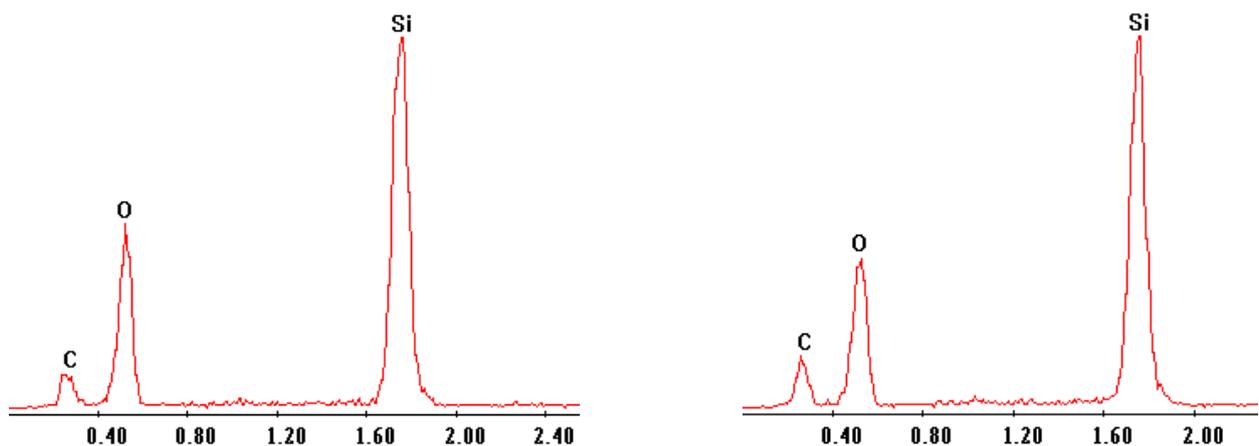


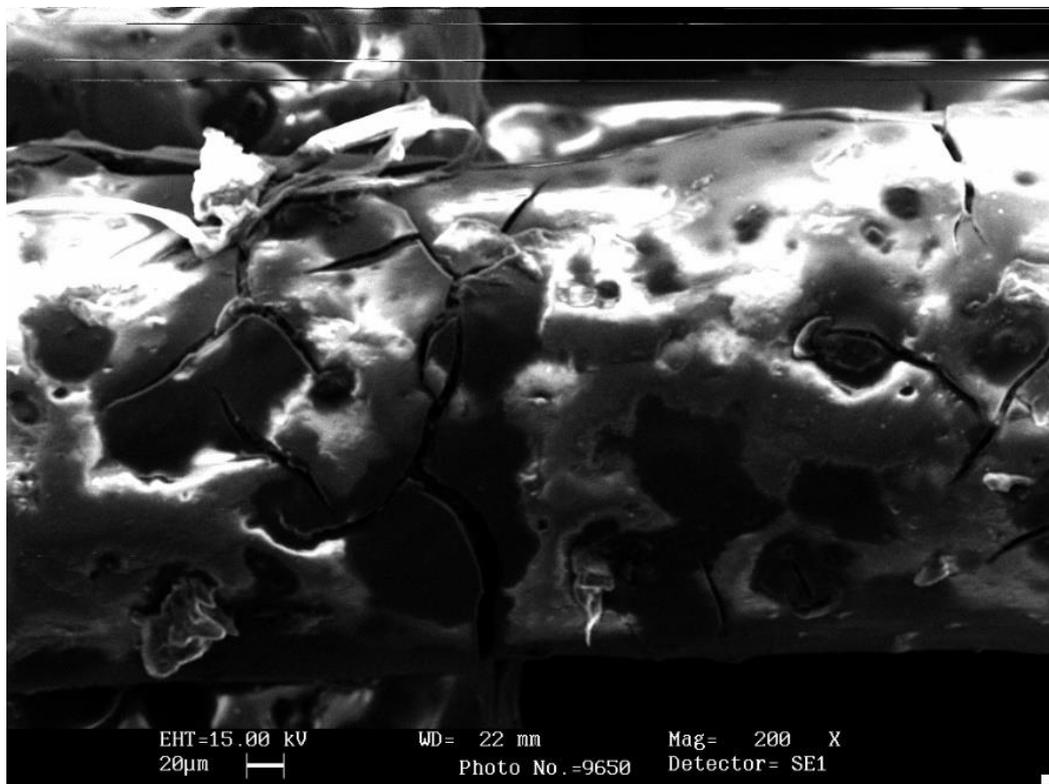
Figura 24: grafico di composizione di un provino 400-400 senza l'aggiunta di grafite (a sinistra) e con (a destra).

	MK+C	MK
Elem	Wt%	Wt%
C	37,26	30,62
O	46,79	51,06
Si	15,95	18,32
Total	100	100

Tabella 14: composizione dei campioni ceramizzati rilevata tramite SEM.

Dai grafici e dalla tabella si nota che il campione è costituito unicamente dai tre elementi previsti; inoltre, come ci si aspettava il secondo campione, preparato aggiungendo nerofumo all'inchiostro presenta un più elevato tenore di carbonio (quasi del 7% in più). Questo implica una diversa conduttività nei due campioni; il SEM infatti necessita che i campioni da analizzare siano conduttori di elettricità.

Si riportano ora le quattro foto fatte ai campioni; per il campione "MK+C" si sono eseguiti ingrandimenti di 200 e 500 mentre per il pezzo "MK" si sono fatte foto ingrandite 200 e 1000 volte.



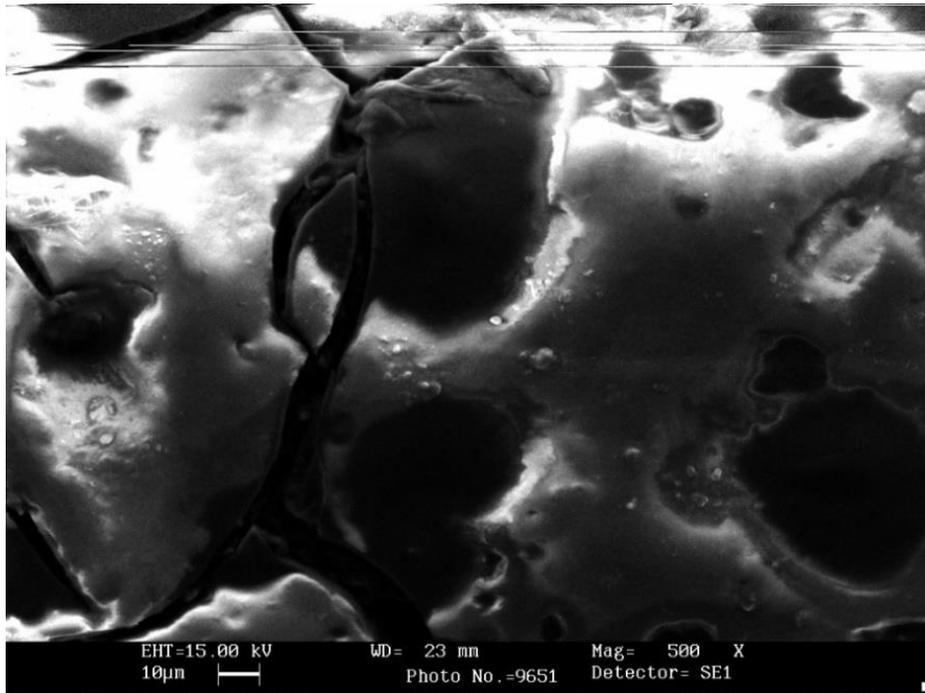


Figura 25: ingranimenti a 200(sopra) e 500(sotto) del campione "MK+C"

Dalle immagini riportate si vede che il campione preparato presenta un'elevata quantità di particelle e cricche oltre ad un certo numero di porosità. Le porosità si presume siano date ad una combinazione delle bolle d'aria presenti già nell'inchiostro iniziale ed alla liberazione di gas durante il processo di ceramizzazione. Le cricche invece sono state imputate a differenza di coefficiente di dilatazione termica fra il SiOC ed il carbonio; è però possibile che la rimozione delle "ali" abbia microcriccato questo specifico pezzo prima del trattamento di pirolisi. Si evidenzia che le cricche sono passanti rispetto alle particelle, dimostrando così un'elevata forza di interfaccia.

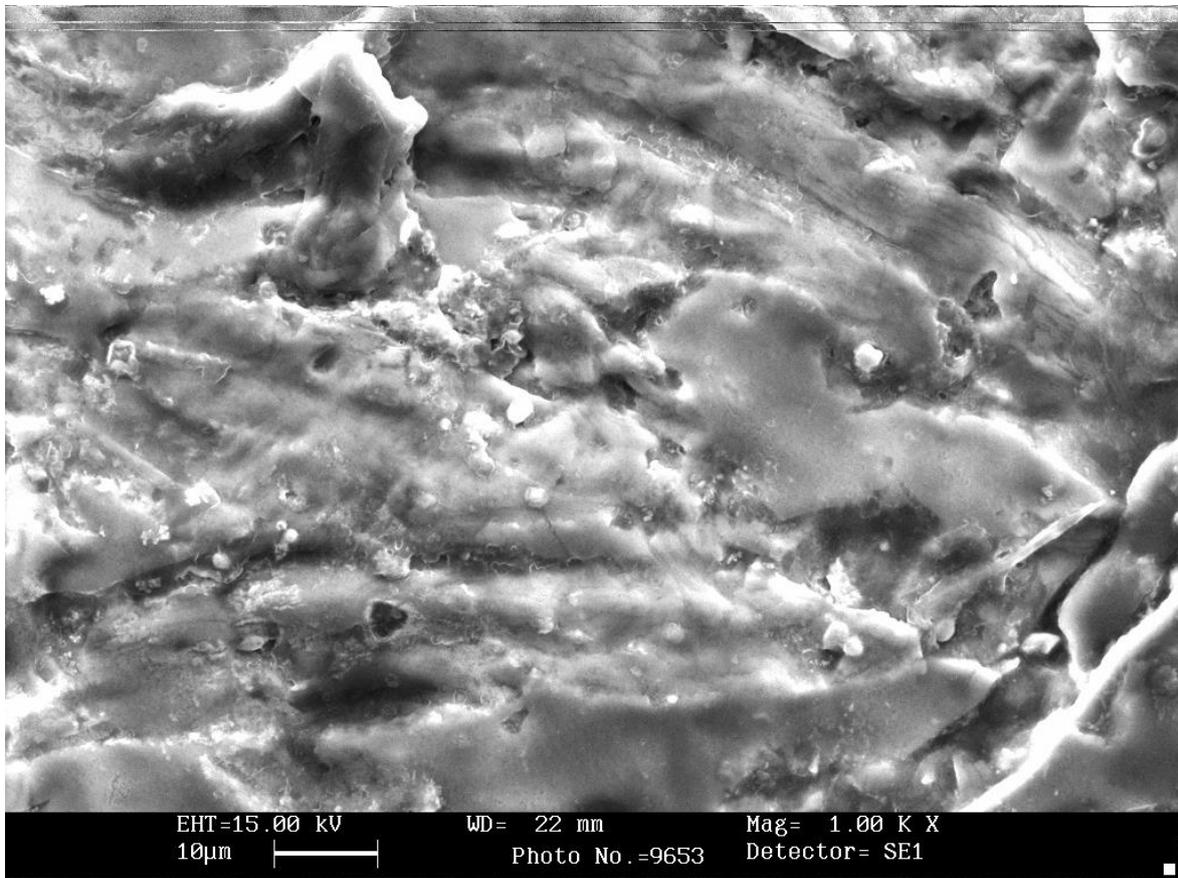
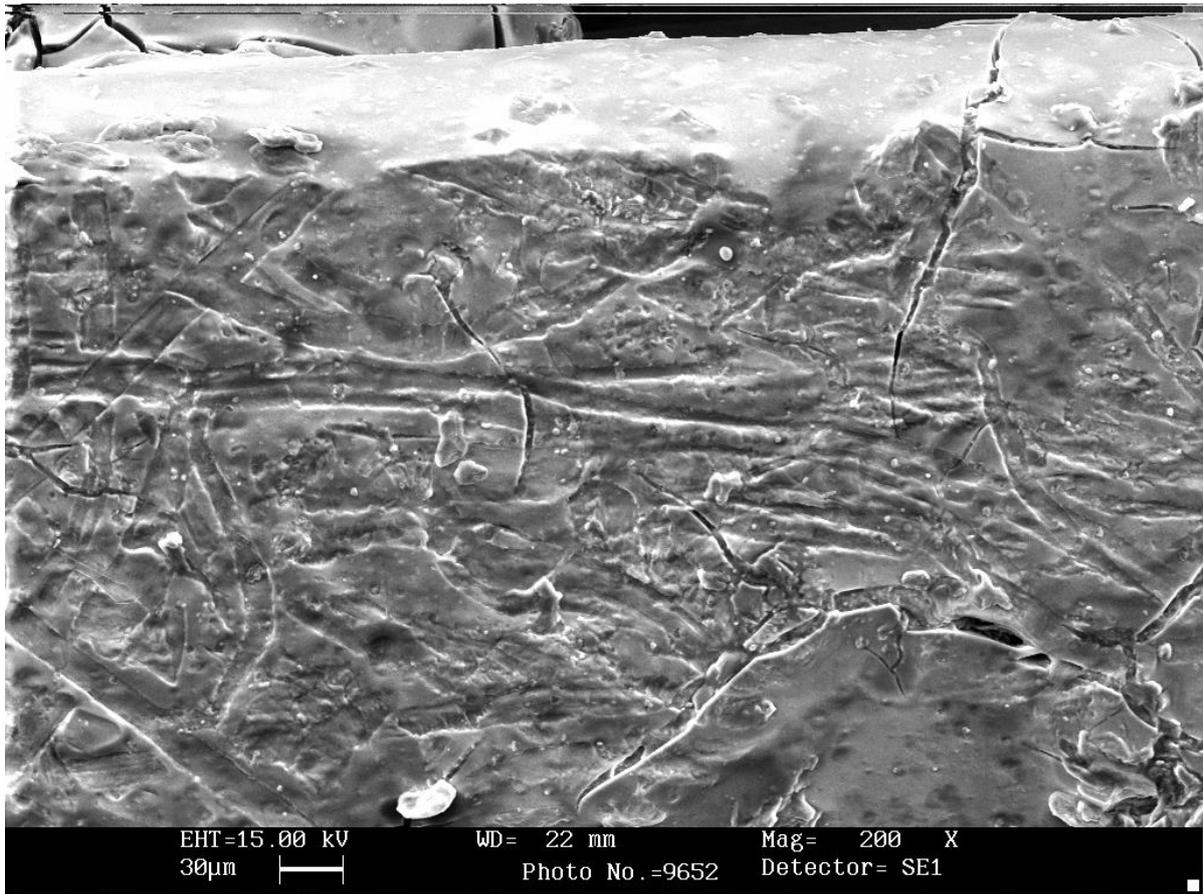


Figura 26: ingranimenti a 200(sopra) e 1000(sotto) del campione "MK".

Il campione “MK” presentata un numero di cricche e porosità molto più contenuto della controparte con grafite. La quantità di grafite ha giocato un ruolo fondamentale: infatti la minor concentrazione di particelle di carbonio ha impedito che il pezzo venisse messo sotto eccessivo stress a causa del differente coefficiente di dilatazione termica fra SiOC e grafite.

Dall’ultima foto si notano delle particelle bianche: Dato che il materiale è amorfo non possono essere cristalli e il SEM ha confermato l’assenza di elementi estranei; si presume dunque che si tratti di fumo di silice o grafite non disciolte.

3.3 Misure di porosità

Le misure di porosità ci hanno permesso di ricavare, attraverso la formula [5], la frazione volumetrica delle porosità aperte, i cui valori medi sono stati riportati nella seguente tabella insieme ai valori nominali previsti da disegno e dall’errore percentuale. A seguito si farà un semplice confronto fra tali errori per “ordinare” le prestazioni ottenute per i vari scaffolds.

	ρ_g media	ρ_a	P_{pa} media	P_{pa} nominale	errore	errore %
	[g/mm ³]	[g/mm ³]	[]	[]	[]	[]
250-500	0.851629645	2.0189	0.578171457	0.6818	-0.17923	-17.9235
400-400	0.857575195	2.0189	0.575226512	0.5392	0.06263	6.263013
400-800	0.568671631	2.0189	0.718326004	0.6793	0.054329	5.43291
C_250-500	0.660997555	1.9939	0.668490117	0.6818	-0.01991	-1.99104
C_400-400	1.007713969	1.9939	0.49460155	0.5392	-0.09017	-9.01705
C_400-800	0.671635354	1.9939	0.663154946	0.6793	-0.02435	-2.43458

Tabella 15: tabella di porosità ed errori.

Dalla tabella si nota che l’errore più elevato in modulo è mostrato dall’inchiostro “250-500”; si evidenzia che gli errori con valori negativi indicano che la porosità reale è minore di quella da progetto mentre se sono maggiori di zero presentano una porosità maggiore. Ad eccezione del campione “400-400 con C” i pezzi prodotti aggiungendo

il nerofumo all'inchiostro mostrano errori meno marcati. Si è ipotizzato che questo sia stato permesso dalla maggior presenza di carbonio che ha favorito uno shrinkage relativamente omogeneo durante la ceramizzazione, permettendo quindi di ottenere circa lo stesso campione ma scalato. Tale ipotesi sembra confermata anche dall'analisi al SEM illustrata in precedenza; si è notata infatti una presenza molto meno marcata di cricche e porosità che rendono meno probabile ritiri volumetrici localizzati. Per la classe di campioni "400-400 con C", che mostra il secondo errore più grande dell'analisi, si è trovata come sola spiegazione l'incompatibilità fra la geometria e la composizione dell'inchiostro che ha portato ad un primo già durante la formatura, poi incrementato dal ritiro volumetrico dato dalla pirolisi.

3.4 Prove meccaniche

Si sono eseguite le prove meccaniche solamente per una tipologia di campione: 250-500 con grafite. Si è fatta questa scelta perché, come si è già visto e come si illustrerà in seguito, sono stati questi i campioni che hanno mostrato i migliori risultati sia per quanto riguarda l'errore rispetto alla frazione volumetrica di porosità nominale sia per quanto concerne le proprietà elettriche. A seguito si riporta la tabella che mostra i valori medi calcolati e le deviazioni standard. Si evidenzia fin da ora che a causa dell'elevata fragilità dei campioni (assenza di deformazione plastiche) si ha una maggior dispersione dei risultati per quanto riguarda lo sforzo di rottura rispetto alle altre medie indagate (di un ordine di grandezza).

	σ^*	ε^*	ρ_g
	[MPa]	[]	$[g/cm^3]$
	2.862315	0.236648	0.704772
Deviazione standard	0.270697	0.045825	0.067072

Tabella 16: valori medi di resistenza a rottura (in alto), di deformazione a rottura (in centro) e della densità geometrica per campioni "MK+C; 250-500".

A seguito si riporta il grafico sforzo deformazione del primo campione studiato per osservarne il comportamento:



Figura 27: grafico di sforzo-deformazione per la prova di compressione

Il grafico sforzo deformazione presentato mostra un andamento non monotono anche prima della rottura a causa di cedimenti parziali dei fili che compongono il reticolo; questo, analogamente a quanto avviene per i materiali compositi, non provoca l'immediata rottura del pezzo facendo proseguire la prova. Con l'aumentare dello sforzo applicato le rotture parziali si accumulano fino a quando la resistenza del campione non diminuisce tanto da dare cedimento strutturale completo.

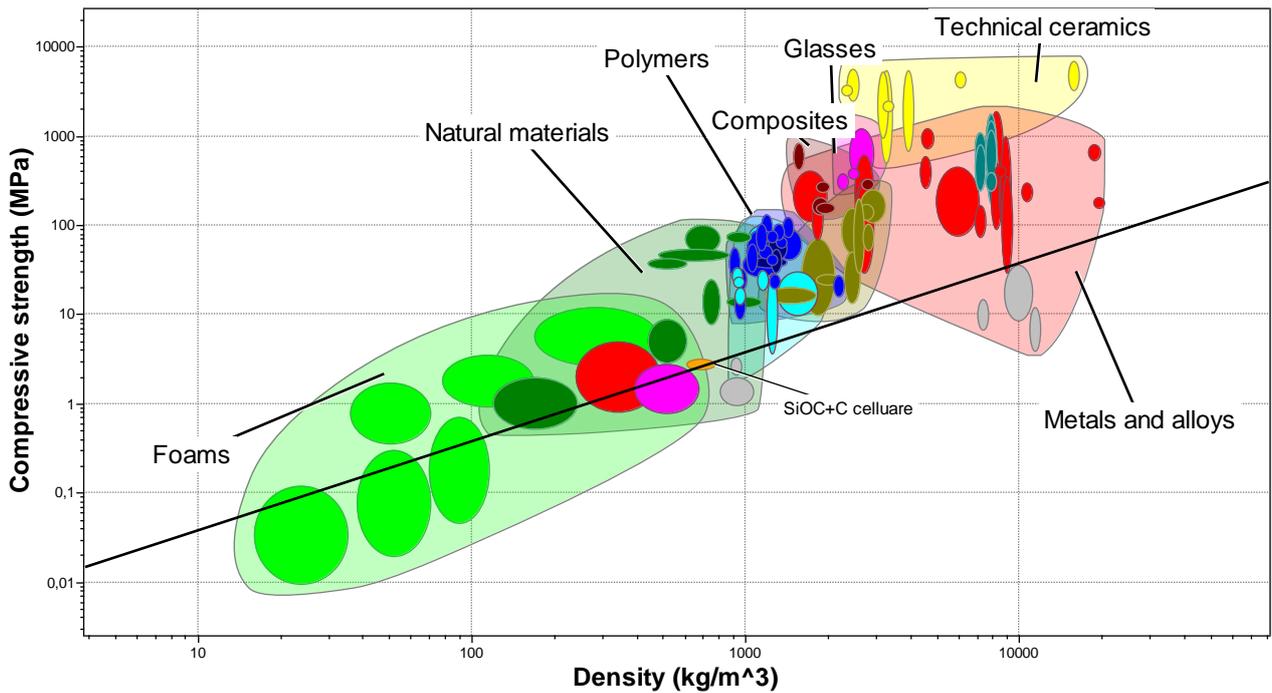


Figura 28: immagine della resistenza a compressione in funzione della densità generato con il programma "CES edupack".

Il grafico mostra che le strutture prodotte possiedono una resistenza a compressione specifica simile alle schiume. Si può notare che gli intervalli di proprietà mostrati dagli altri materiali porosi sono molto più elevati. Si suggerisce dunque, a chi continuerà il lavoro, di eseguire un numero maggiore di prove meccaniche per avere valori più attendibili.

3.5 TGA

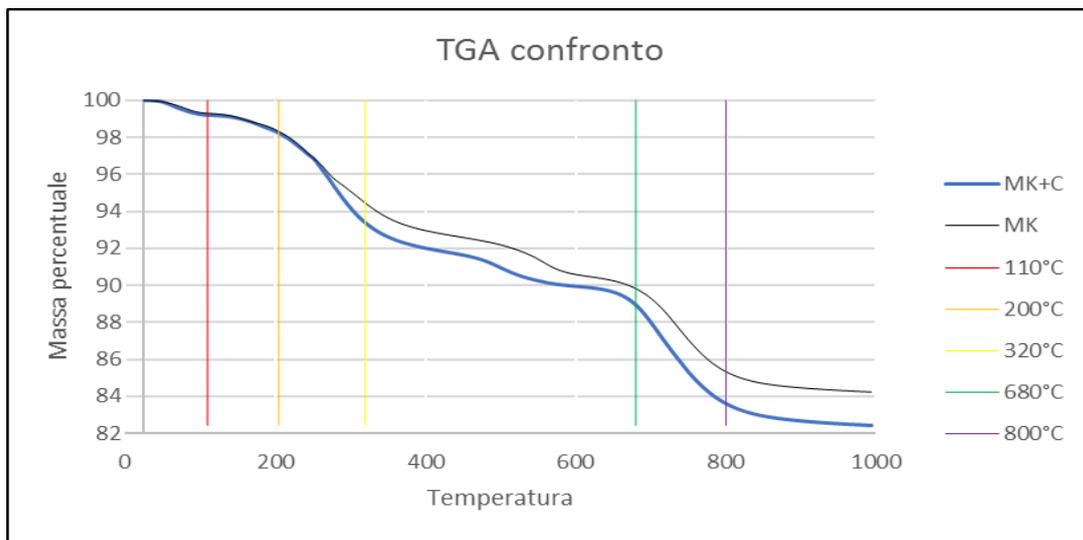


Figura 29: grafici TGA per il confronto di campioni con e senza grafite.

Dalla figura sopra riportata si nota che i due diversi campioni mostrano un comportamento analogo fra loro: nonostante il campione contenente grafite (la linea in blu) mostri una perdita di massa leggermente superiore alla controparte si ritiene plausibile che tale differenza non sia indotta dalla diversità di composizione. Tale ipotesi viene anche supportata dal fatto che i punti di massimo delle due curve siano coincidenti e dal risultato analogo ottenuto nello scorso paragrafo.

A seguire si riportano in tabella i punti notevoli del grafico e, a seguire, si illustreranno le cause della perdita di massa per ciascun range.

MAX	Pt. MAX "MK+C"	Pt. MAX "MK"
[°C]	[%]	[%]
25	100	100
110	99,20	99,30
200	98,32	98,42
320	93,38	94,45
680	88,94	89,82
800	83,60	85,33
1000	82,42	84,23

Tabella 17: punti notevoli ricavati dall'analisi termo-gravimetrica.

- 25°C: inizio dell'analisi. Si ha una leggera perdita di massa a causa dell'evaporazione del solvente residuo.
- 200°C: si nota un più rapido decremento della massa. Ciò avviene a causa dell'aumento della cinetica del cross-linker che porta alla reticolazione del materiale trasformandolo in un polimero termoindurente; la sua azione inizia però a 110°C.
- 320°C: in questa zona il reticolante termina il suo effetto e si ha quindi una perdita di massa più lenta e, approssimativamente, direttamente proporzionale all'aumento di temperatura.

- 680°C: si ha nuovamente una rapida perdita di massa; tra i 680 e gli 800°C avviene l'effettiva ceramizzazione con liberazione dei gas di reazione.
- 800°C: nell'ultima zona, che termina a 1000°C con la fine dell'analisi, la velocità di diminuzione della massa è ridotta ed è dovuta principalmente alla liberazione dei gas residui all'interno del campione.
- 1000°C: termine dell'analisi.

3.6 Analisi elettrica

Si anticipa che la discussione di questo capitolo sarà piuttosto superficiale a causa della scarsa conoscenza dell'argomento; inoltre si sono ottenuti dall'azienda che ha effettuato le analisi, la KSU, solo i grafici riportati in questo lavoro.

L'analisi elettrica dà in output, per ciascun campione, un grafico in cui sono stati plotate le correnti specifiche in funzione del potenziale rispetto all'elettrodo di riferimento (Ag/AgCl) per diversi valori di potenza; sono anche riportati tre grafici, il primo riassume i grafici precedenti per una potenza, costante, di 200 mV/s , mentre i secondi mostrano la capacità in funzione dello scan rate per i diversi campioni.

Si riportano per primi i tre grafici appena citati perché consentono di fare un rapido confronto fra i vari campioni e si andrà poi a descrivere il grafico che mostra nello specifico il campione migliore. Per completezza a fine paragrafo verranno riportati anche gli altri grafici.

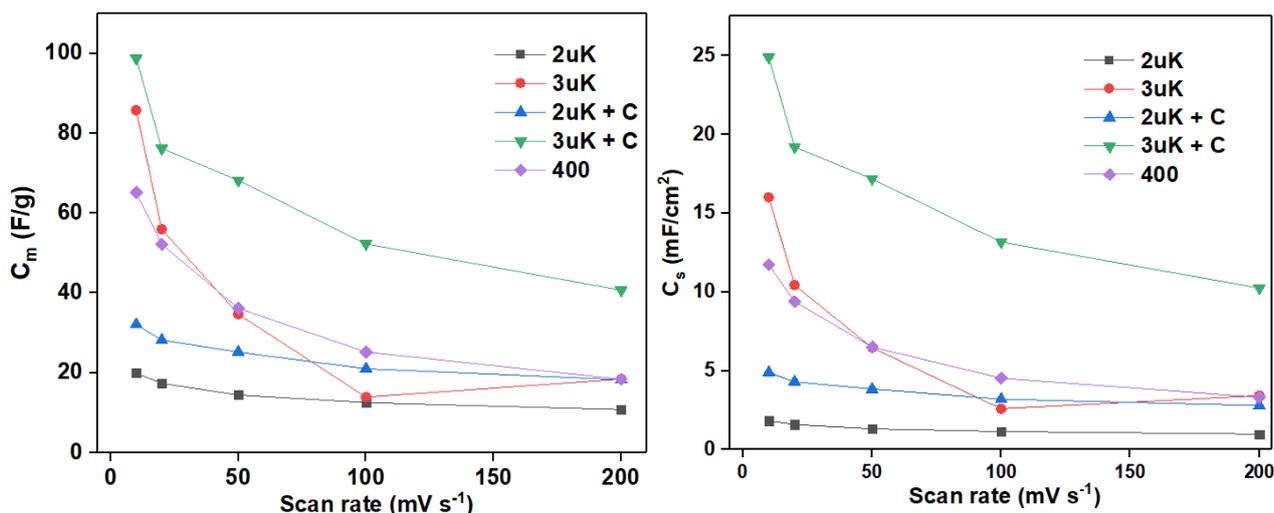


Figura 30: Grafici di confronto dei vari inchiostri che plottano C_m (a sinistra) e C_s (a destra) in funzione dello scan rate.

In questo grafico si può notare che i campioni ottenuti a partire da inchiostri prodotti aggiungendo anche la grafite mostrano una capacità superiore a quella dei pezzi a cui non si è aggiunta mentre il campione “400” mostra un andamento intermedio. È anche evidente che i campioni “2MK” e “2MK+C” subiscono in maniera meno marcata l’influenza dello scan rate. Come si vede il campione “3MK+C” mostra una capacità elettrica, rispetto sia al peso che all’area, valori notevolmente superiori a tutti gli altri campioni. Si nota quindi che la capacità aumenta sia se all’inchiostro viene aggiunto del nerofumo sia se si creano reticoli con nozzle più sottili.

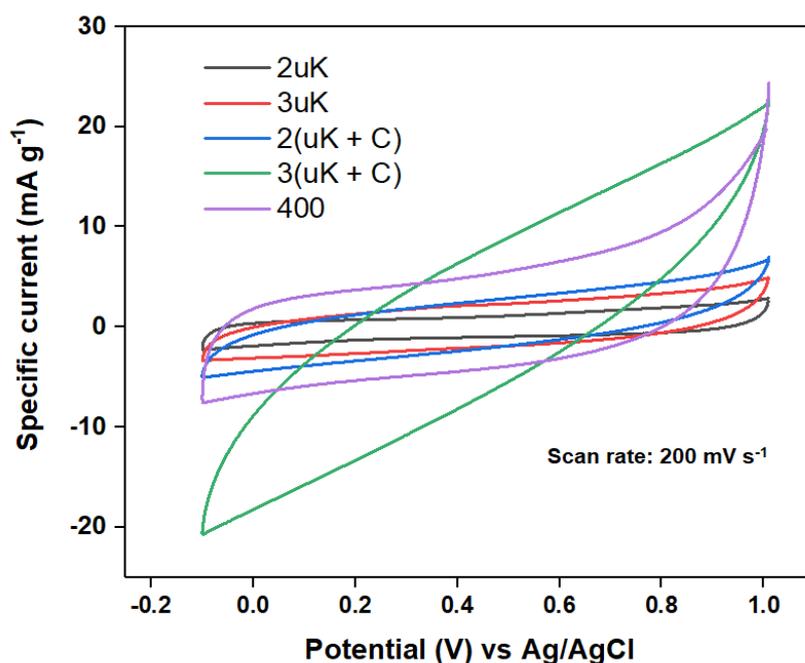


Figura 31: grafico che plotta per i vari inchiostri la corrente specifica in funzione del potenziale rispetto all’elettrodo di riferimento.

La corrente specifica che si ottiene per i primi tre campioni (“2MK”, “2MK+C”, “3MK”), rispetto al potenziale, mostrano un andamento simile fra loro; il pezzo “3MK+C” invece presenta range molto più alti mentre il “400” si rivela simile ai primi tre campioni fino ad un potenziale di 0,6-07V mentre nell’ultimo tratto si avvicina al “3MK+C”.

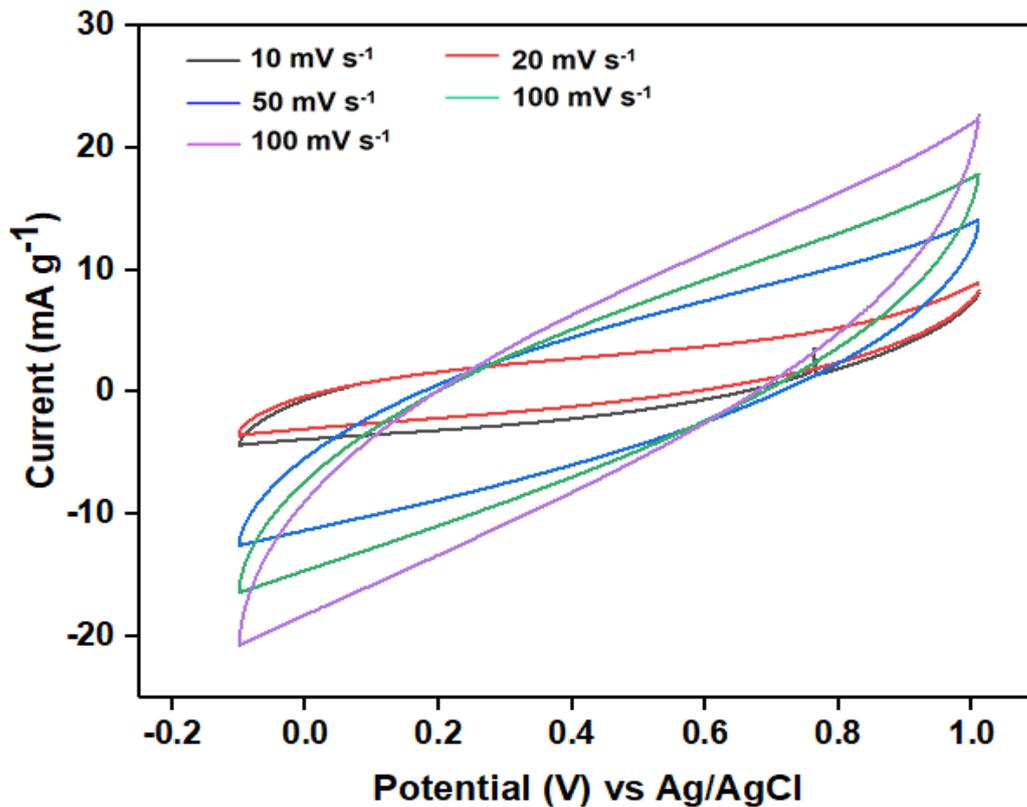


Figura 32: grafico che mostra la corrente specifica del campione "3MK+C" in funzione del potenziale rispetto all'elettrodo di riferimento per diversi valori di potenza.

Da quest’ultima figura si nota che il campione “3MK+C” mostra un miglioramento corrente specifica all’aumentare dello scan rate. Si evidenzia che la linea verde e quella viola in legenda sono entrambe indicate come relative ad uno scan rate di 100 mV/s ma probabilmente si può asserire che la seconda fa invece riferimento ad uno scan rate doppio rispetto alla prima. Si evidenzia che la forma delle curve è la medesima per tutti gli scan rate utilizzati; questo fatto indica che il materiale analizzato presenta una buona reversibilità ed un buon trasferimento di carica.

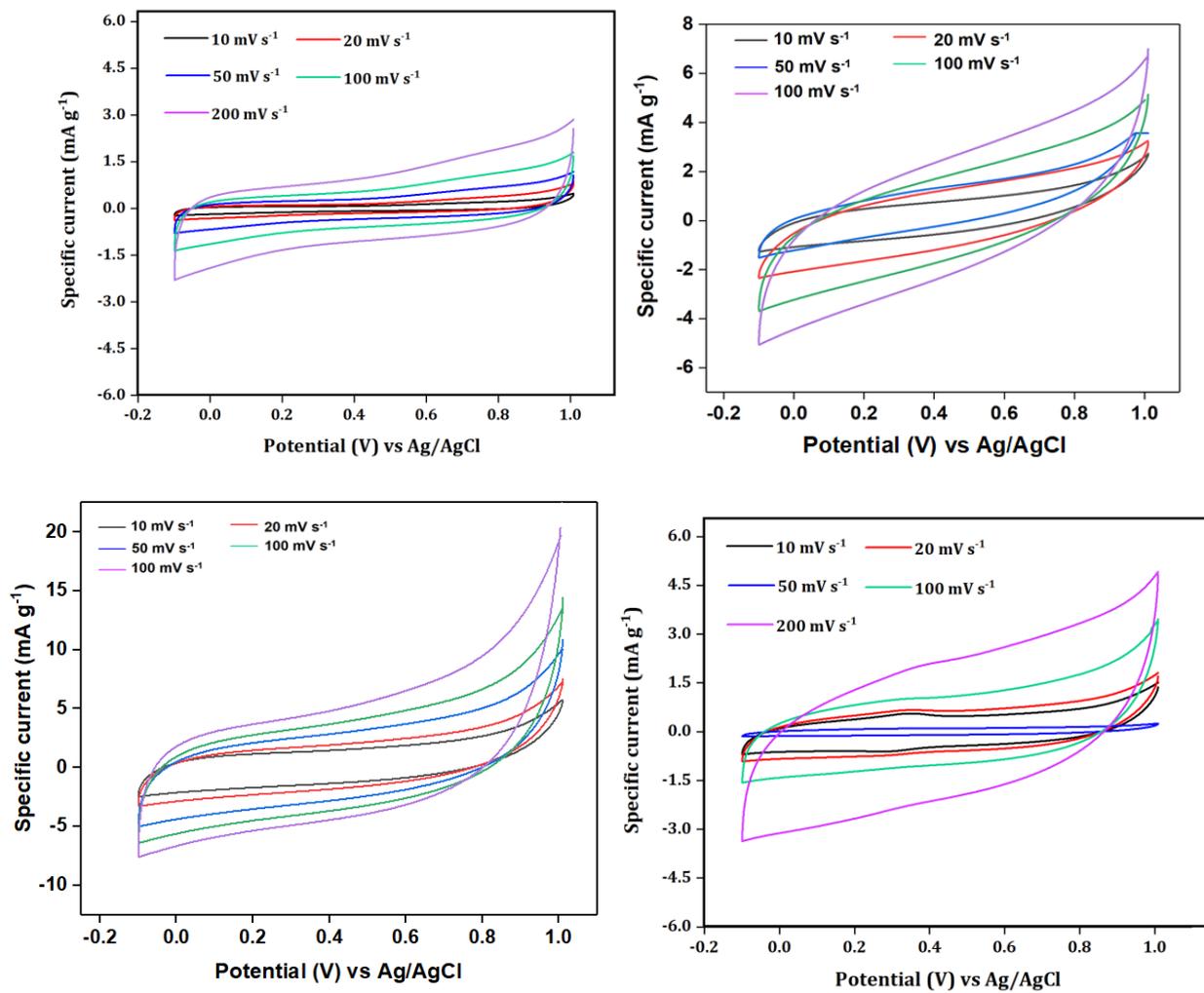


Figura 33: grafici della densità di corrente rispetto al potenziale per diversi valori di scan rate, relativi ai campioni "2MK" (in alto a sinistra), "2MK+C" (in alto a destra), "400" (in basso a sinistra) e "3MK"(in basso a destra).

4 CONCLUSIONI

Durante il lavoro condotto in laboratorio su cui si basa questa tesi si sono ottenuti dei notevoli miglioramenti nella reologia dell'inchiostro e le successive prove hanno dimostrato che l'aggiunta di grafite migliora la plasticità del materiale durante la formatura, ne riduce la formazione di cricche e porosità durante il trattamento termico e ne migliora la conducibilità.

Le prove meccaniche ed il successivo confronto, eseguito utilizzando il programma "CES edupack", mostrano che la resistenza a compressione specifica è simile a quella delle altre schiume, nonostante fosse necessario eseguire un maggior numero di prove in modo da avere dati più attendibili.

L'aggiunta di carbonio nell'inchiostro e la diminuzione del diametro del nozzle inoltre migliorano le proprietà elettriche; sarebbe dunque interessante cercare di stampare del materiale contenente un maggior tenore di nerofumo con nozzle più piccoli. A questo proposito, per chi proseguirà questo lavoro, si rimanda alla tabella 11. La composizione utilizzata non è stata perfezionata a sufficienza per riuscire a stampare agevolmente a 200µm però la si reputa un buon punto di partenza. In particolare sarebbe interessante tentare di utilizzare un solvente che, a parità di concentrazione, renda la miscela più fluida.

Questo tipo di lavoro ha presentato non poche difficoltà, molte delle quali sono state risolte andando per tentativi e "intuizioni"; la speranza è che questa tesi possa rendere più agevoli i successivi tentativi di migliorare la produzione di materiali ceramici con precursore polimerico così come l'utilizzo della tecnica di robocasting.

5 BIBLIOGRAFIA

- [1] <http://www.studenti.di3.units.it/Reologia/5%20tipi%20di%20comportamento.pdf>
- [2] http://www.polismanettoni.altervista.org/alterpages/files/29Cap_libro.pdf
- [3] <https://www.3dprintingcreative.it/gcode/>
- [4] https://it.wikipedia.org/wiki/Accumulatore_agli_ioni_di_litio
- [5] <http://www.wasproject.it/w/en/tag/bigdelta-en/>
- [6] <https://www.concept-laser.de/en/products/machines.html>
- [7] Thermal reactions occurring during pyrolysis of crosslinked polysiloxane gels, precursors to silicon oxycarbide glasses
- [8] Carbon-rich SiOC anodes for lithium-ion batteries: Part I. Influence of material UV-pre-treatment on high power properties
- [9] Mechanical characterization of a polysiloxane-derived SiOC glass *Claude Moysan, Ralf Riedel, Rahul Harshe, Tanguy Rouxel, Franck Augereau*
- [10] Appunti e slide del corso di “trasformazione e riciclo delle materie plastiche”
- [11] Silicon oxycarbide glasses: Part II. Structure and properties Gary M. Renlund and Svante Prochazka General Electric Corporate Research, Schenectady, New York 12301
- [12] Mechanical Properties of Silicon Oxycarbide Ceramic Foams Paolo Colombo* ,†
Dipartimento di Chimica Applicata e Scienza dei Materiali, Università di Bologna, Viale Risorgimento 2, 40136 Bologna, Italy
- Esperienza personale maturata seguendo conferenze inerenti alla manifattura additiva e presentando alcuni dei prodotti derivati da tale tecnologia durante fiere.